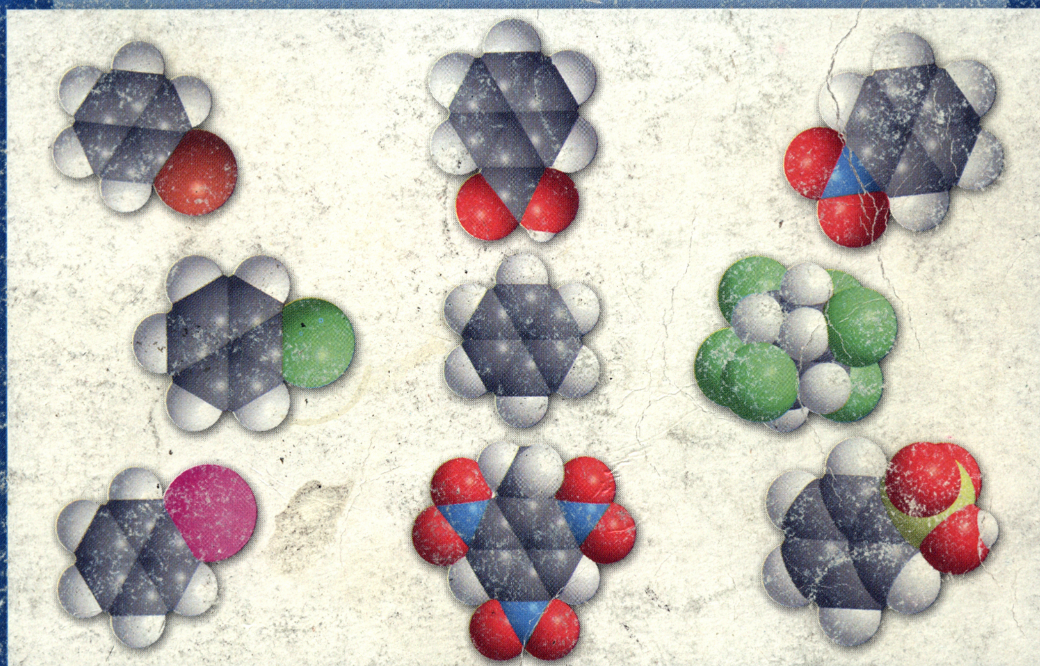
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII

LUMINIȚA VLĂDESCU
CORNELIU TĂRĂBĂȘANU - MIHĂILĂ
LUMINIȚA IRINEL DOICIN

CHIMIE



MANUAL PENTRU CLASA A 10-A

GRUP EDITORIAL Art

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII

LUMINIȚA VLĂDESCU
CORNELIU TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ
LUMINIȚA IRINEL DOICIN

Chimie

Manual pentru clasa a X-a



ART
grup editorial

Acest manual este proprietatea Ministerului Educației și Cercetării.

Manualul a fost aprobat prin Ordinul nr. 3787 din 05.04.2005, în urma licitației organizate de către Ministerul Educației și Cercetării, este realizat în conformitate cu programa analitică aprobată prin Ordin al ministrului Educației și Cercetării nr. 4598 din 31.08.2004 și este distribuit **gratuit** elevilor.

ACEST MANUAL A FOST FOLOSIT DE:						
Anul	Numele elevului care a primit manualul	Clasa	Școala	Anul școlar	Starea manualului*	
					la primire	la returnare
1						
2						
3						
4						

* Starea manualului se va înscrie folosind termenii: nou, bun, îngrijit, nesatisfăcător, deteriorat

Cadrele didactice vor controla dacă numele elevului este scris corect.

Elevii nu trebuie să facă nici un fel de însemnări pe manual.



Pentru **comenzi** vă puteți adresa:
Departamentului Difuzare al **Grupului Editorial** Art
C.P. 37, O.P. 5, sector 5, București
tel. 021.224.17.65
021.224.01.30
0721.213.576
0744.300.870
e-mail: grupul_editorial_art@latinmail.com

Se acordă importante **reduceri**.

Referenți:
Prof. gradul I Dr. FLORENTINA ȘUTEU
Prof. gradul I AURELIA STOICA

Tehnoredactare:
LUCIA OPRIȚOIU
CLAUDIU ISOPESCUL

Grafica: realizare și concepție
Conf. Dr. IRINEL ADRIANA BADEA

Ilustrații: autorii manualului

Fotografii:
Prof. gradul I drnd. LUMINIȚA IRINEL DOICIN
Prof. univ. Dr. LUMINIȚA VLĂDESCU
Conf. Dr. IRINEL ADRIANA BADEA

Coperta:
MARIA PAȘOL
„Benzenul și derivați ai lui"

Tiparit la FED PRINT

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

VLĂDESCU, Luminița

Chimie: manual pentru clasa a X-a/ Luminița Vlădescu, Luminița Irinel Doicin, Corneliu Tărăbășanu-Mihăilă. - București : Art, 2005

Bibliogr.

ISBN 973-8485-83-5

I. Doicin, Luminița

II. Tărăbășanu, Corneliu

54(075.35)

CUPRINS

Prieteni,

Bine ne-am regăsit în încercarea de a explica și înțelege lumea în care trăim, parcurgând căile cunoașterii deschise de Chimie! ... sau Bine ați venit!

*Cunoștințele teoretice și practice acumulate în clasa a IX-a, atitudinea interogativă față de tot ceea ce întâlnești nou, în cărți, ca și în viață, obișnuința de a încerca să dai un răspuns la întrebarea De ce ?, să verifici răspunsurile și să reflectezi asupra lor, constituie baza pe care construim împreună Chimia pentru clasa a X-a. Pentru tine, elevul din clasa a X-a, este o chimie nouă: **Chimia Organică**.*

Manualul acesta te va ajuta:

- *să cunoști substanțele organice, să înveți să le scrii formulele și să le înțelegi proprietățile fizice și chimice;*
- *să descoperi fenomene și procese noi;*
- *să verifici prin experiment valabilitatea regulilor și a legilor, să le înțelegi prin explicații logice și pe bază de exemple;*
- *să afli de existența unor materiale noi sau despre compoziția unora uzuale, cu aplicații practice de zi cu zi sau deosebite și care pot avea efecte importante asupra mediului înconjurător, pe care trebuie să înveți să-l protejezi;*
- *să îți apreciezi cunoștințele prin rezolvarea de exerciții, probleme și teste.*

Manualul se adresează deopotrivă elevilor care au prevăzută în program o oră de chimie pe săptămână și celor care au la dispoziție pentru această disciplină 2 ore pe săptămână. Lecțiile obligatorii numai pentru aceștia din urmă sunt marcate cu semnul * *. Ele pot fi parcurse opțional, ca extindere și de către ceilalți elevi.*

Cu toții pot aprofunda domeniul studiat, parcurgând textele și imaginile aflate sub sigla Pentru cercul de chimie.

Manualul este bogat ilustrat cu: imagini spațiale ale moleculelor, modelarea unor reacții chimice, scheme, grafice și fotografii originale - executate de autoarele acestui manual în laboratoarele de chimie și în afara lor.

*În sprijinul elevilor și profesorilor a fost elaborată și o **Culegere de probleme**, ce cuprinde exerciții, probleme și teste care urmează pas cu pas demersul de însușire, fixare și verificare a cunoștințelor cuprinse în manual și permit evaluarea continuă a calității învățării. Culegerea conține și probleme practice, propuse spre a fi realizate în laboratorul școlii, precum și probleme pentru concursuri școlare.*

Cu aceste instrumente de lucru, folosite cu pricepere de profesor și cu interes și curiozitate de către elevi, parcurgerea materiei de Chimie Organică, prevăzută pentru clasa a X-a, va cere mai puțin efort și se va face temeinic, pentru prezent și viitor.

Luminița Vlădescu, Luminița Irinel Doicin, Corneliu Tărăbășanu – Mihăilă.

Capitolul 1

INTRODUCERE ÎN STUDIUL CHIMIEI ORGANICE

Scurt istoric

Însemnările despre atelierele de tăbăcit pielea şi de fabricare a berii în Egiptul antic (vezi fig. 1.1), despre folosirea unor produse minerale, vegetale şi animale încă de acum cinci mii de ani consemnate în prima *farmacopee chineză*, precum şi despre folosirea de către fenicieni a *purpurii* extrasă din moluşte marine (vezi fig. 1.2) pentru vopsirea pânzei şi a stofelor, reprezintă repere în evoluţia speciei umane şi unele dintre *primele informaţii referitoare la preocupări legate de chimia organică.*



Fig. 1. 1. Frescă din piramidă din Egiptul Antic.

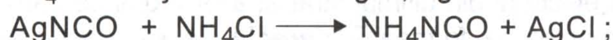
La sfârşitul secolului al XVIII-lea au apărut *primele clasificări ale substanţelor cele provenite din regnul vegetal şi animal* au fost numite ***substanţe organice*** (prin analogie cu faptul că sunt produse de organisme vii), iar cele *din regnul mineral* au fost numite ***substanţe minerale*** sau ***anorganice*** (fără viaţă).



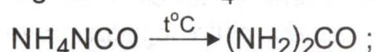
Fig. 1. 2. Melcul de purpură din care se extrage purpura.

Termenul de ***chimie organică*** a fost introdus în anul 1808 de *J.J. Berzelius* care îl asocia cu faptul *că toate substanţele organice sunt produse de organisme vii* şi au la rândul lor o ***forţă vitală***. Teoria *forţei vitale* avea să fie infirmată în 1828 de *F. Wöhler*, cel care *a obţinut pentru prima oară în laborator, prin sinteză, un compus organic: ureea.*

F. Wöhler a observat că prin acţiunea clorurii de amoniu, NH_4Cl asupra cianatului de argint, AgNCO se formează cianat de amoniu, $NH_4^+NCO^-$ şi clorură de argint, AgCl:

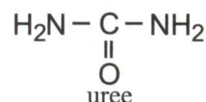


$$AgNCO + NH_4Cl \longrightarrow NH_4NCO + AgCl;$$



$$NH_4NCO \xrightarrow{t^oC} (NH_2)_2CO;$$

uree



Analiza reziduului alb cristalin format prin transformarea la cald a cianatului de amoniu a arătat că substanţa obţinută în laborator este *ureea*, compusul organic existent în urină şi studiat intens la acea vreme.

Chimia organică este chimia hidrocarburilor (compuşi formaţi doar din carbon şi hidrogen) şi a derivaţilor acestora.

Apariţia şi dezvoltarea chimiei organice în România este legată de lucrările lui *Petru Poni* (1841-1925) referitoare la studiul petrolului românesc, ale lui *Constantin Istrati* (1850-1918) şi *L. Edeleanu* despre chimia compuşilor aromatici, ale lui *Costin D. Nenițescu* (1902-1970), întemeietorul Şcolii româneşti de Chimie organică, care a avut contribuţii remarcabile în domeniul hidrocarburilor, al compuşilor heterociclici, al compuşilor naturali, precum şi în elucidarea unor mecanisme de reacţie.



F. Wöhler (1800 - 1882).

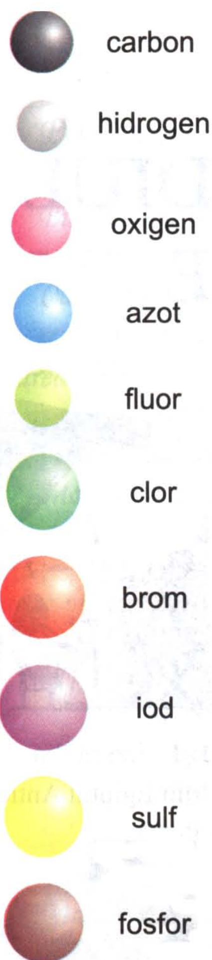


Fig. 1. 3. Reprezentarea prin sfere a principalelor elemente organogene.

OBIECTUL CHIMIEI ORGANICE

Chimia organică are ca obiect: *sinteza* de compuși organici, *stabilirea structurii* acestora, *studierea proprietăților* lor fizice și chimice și *elucidarea mecanismelor* prin care se produc reacțiile chimice la care participă compușii organici.

ELEMENTE ORGANOGENE

Compușii organici pot avea în molecula lor nu numai atomi de carbon și hidrogen, care sunt elementele principale, ci și atomi de oxigen, O, azot, N, halogeni (F, Cl, Br, I), sulf, S, fosfor, P și în unele cazuri atomi și ioni metalici.

Toate aceste elemente, care se regăsesc în compușii organici, sunt numite ***elemente organogene***, adică cele care *formează compușii organici*.

În fig. 1. 3. sunt reprezentați atomii elementelor organogene prin sfere diferit colorate, așa cum apar în figurile prin care arătăm (prin modele deschise și compacte) imaginile moleculelor compușilor organici despre care vei învăța în clasa a X-a la chimie.

LEGĂTURI CHIMICE. CATENE DE ATOMI DE CARBON

În compoziția oricărui compus organic există cel puțin un atom de carbon. În anul 1858 *Kekulé* a stabilit că ***atomul de carbon este tetravalent***, adică *are în toți compușii săi valența* 4 (excepție monoxidul de carbon, CO) și *formează legături covalente.*

Carbonul, $_6C$ are configurația electronică: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Structura electronică a carbonului se scrie, folosind simboluri *Lewis*: $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot$ fiecare punct simbolizând un electron de valență.

Pentru a-și stabili *configurația stabilă de octet*, se poate considera că un atom de carbon, C pune în comun cei 4 *electroni de valență* ai săi, cu electroni din ultimul strat ai altor atomi de carbon sau ai altor elemente; se formează ***perechi*** *de electroni* care aparțin ambilor atomi, între care se stabilesc astfel ***legături covalente***.

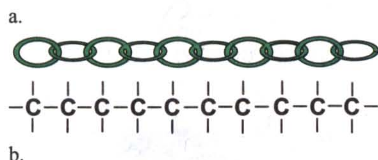
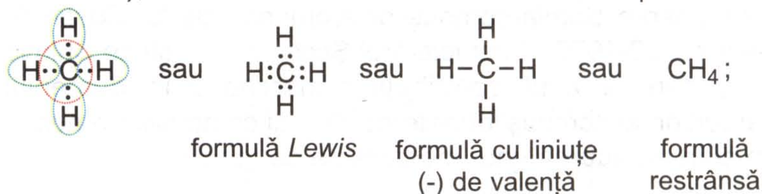


Fig. 1.4. Lanțuri sau catene de atomi de carbon: a. lanț; b. catenă.

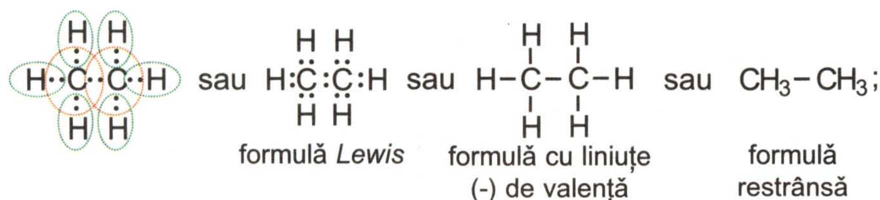
În anul 1858 *Couper* a arătat că *atomii de carbon au capacitatea de a se lega unii cu alții*, asemeni zalelor unui lanț și de *a forma lanțuri de atomi de carbon*, numite **catene** (vezi fig. 1.4.). Pentru a scrie formulele catenelor de atomi de carbon s-a marcat *o valență* prin trasarea câte unei *liniuțe* între simbolurile atomilor de carbon.

De exemplu:

- *un atom de carbon* își formează octetul prin punerea în comun a fiecărui electron de valență, cu câte un electron de la 4 atomi de hidrogen, H (care își asigură astfel configurația stabilă de dublet); se formează molecula de metan, CH_4:



- *doi atomi de carbon* își pun în comun câte un electron de valență, formându-se o legătură C-C, iar ceilalți electroni de valență rămași, îi pun în comun cu electronii aparținând unor atomi de hidrogen:



se formează molecula de etan, care se poate scrie în *formă restrânsă*: H_3C-CH_3 sau CH_3-CH_3.

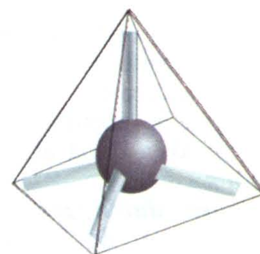


Fig. 1. 5. Orientarea în spațiu a celor 4 valențe ale atomului de carbon.

Exercițiu

Scrie catena care se formează prin legarea a 4 atomi de C între ei prin legături σ. Leagă valențele libere ale atomilor de C de atomi de H. Scrie formulele: *Lewis*, cu liniuțe de valență și restrânsă pentru compusul organic.

Rezultatele studiilor experimentale au arătat că *legăturile covalente simple dintre un atom de carbon și 4 atomi de hidrogen sunt identice* și sunt ***orientate în spațiu după vârfurile unui tetraedru regulat*** (fig. 1.5).

Unghiul dintre două legături C-H este de 109°28' (muchiile unui tetraedru regulat fac între ele un unghi de 109°). Aceeași valoare are și unghiul dintre valențele a doi atomi de carbon legați prin legătură simplă.

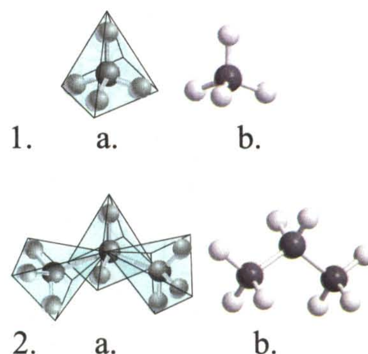
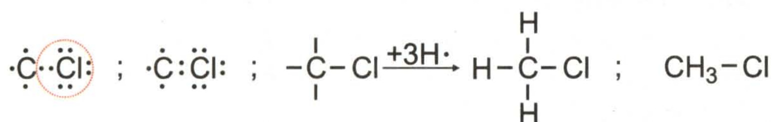


Fig. 1. 6. Imaginea unor molecule de:
1 - metan;
2 - compus cu catenă de 3 atomi de C;
a. cu tetraedre;
b. cu bile și tije.

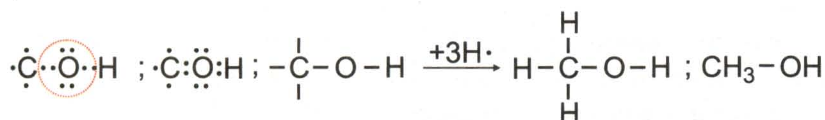
Imaginile formulelor moleculelor care conțin catene de atomi de C (și atomi de H) pot fi reprezentate în spațiu figurând *tetraedre imaginare* (vezi fig. 1. 6. a.) sau mult mai simplu, folosind *bile* pentru atomi și *tije* pentru legăturile dintre ei, în *modele* care respectă valorile unghiurilor dintre valențe (vezi fig. 1. 6. b.).

În mod similar se pot scrie *legături cavalente simple între atomul de carbon și alți atomi sau grupe de atomi* care pot pune în comun un electron. De exemplu:

- formarea de legături covalente simple, σ între carbon C și clor, Cl:



- formarea de legături covalente simple, σ între atomi de C, O și H:



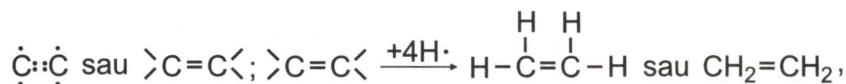
Fiecare electron singur (neîmperecheat) se figurează printr-o liniuță care arată că atomul are o valență liberă.

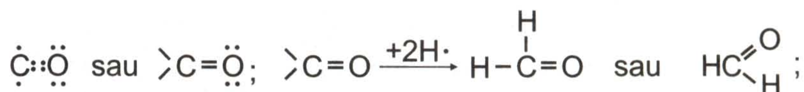
Perechea de electroni pe care o mai are un atom, după ce și-a stabilit octetul, se numește *pereche de electroni*

neparticipanți şi nu se mai notează în scrierea formulei compusului.

Un atom de C poate participa şi la formarea de *legături multiple*:

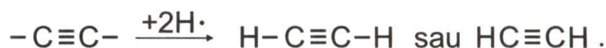
- *legături duble*, de exemplu: >C=C< , >C=O , >C=S :





- *legături triple*, de exemplu: –C≡C– , –C≡N :





In tabelul 1. 1. sunt prezentate principalele modalități de scriere a formulelor compuşilor organici.

Tabelul 1.1. Modalități de scriere a formulelor compuşilor organici.

Formula *Lewis*	Formule cu liniuțe de valență (de proiecție)	Formula de proiecție restrânsă
H H H:C:C:H H H	H H H–C–C–H H H	CH_3-CH_3
H H H H H H:C:C:C:C:C:H H H H H H	H H H H H H–C–C–C–C–C–H H H H H H	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

TIPURI DE CATENE DE ATOMI DE CARBON

Unii atomi de carbon nu folosesc toate cele 4 valențele ale lor pentru a forma catene. Valențele care nu fac parte dintr-o catenă sunt folosite pentru a se combina cu hidrogenul (se formează hidrocarburi) sau cu alte elemente organogene (se formează alte clase de compuşi organici).

Clasificarea catenelor după tipul de legături care există între atomii de carbon

După modul în care se leagă atomii de carbon între ei, *catenele de atomi de carbon* sau *catenele hidrocarbonate* pot fi de tipurile următoarele (vezi fig.1.7.):

- ***catene saturate***: între atomii de C sunt numai legături covalente simple, σ, C-C; ele se găsesc în *compuşi organici saturați*;

- ***catene nesaturate***: în catenă există cel puțin o legătură π între doi atomi de C; ele se găsesc în *compuşi organici nesaturați*;

- ***catene aromatice***: catenele de atomii de C formează (cel mai adesea) cicluri (denumite nuclee) de 6 atomi şi conțin atât legături σ cât şi electroni π corespunzători legăturilor duble; ele se găsesc în *compuşi aromatici*.

Să ne reamintim!

Formarea unei *legături covalente* între doi atomi poate fi privită ca o *întrepătrundere a unor orbitali* ai acestora.

Legătura σ se formează prin întrepătrunderea (suprapunerea) totală a doi orbitali coaxiali fiecare aparținând unui atom.

Legătura π se formează prin întrepătrunderea (suprapunerea) parțială a doi orbitali *p* paraleli (orientați în aceeaşi direcție, după aceeaşi axă de coordonate). Ea nu poate exista decât alături de legătura π.

***Legătura dublă** dintre doi atomi* conține două legături chimice:

- o legătură σ şi
- o legătură π formată prin suprapunerea parțială a 2 orbitali *p*, orientați după o axă perpendiculară pe cea a orbitalilor implicați în legătura σ; legătura π este situată într-un plan perpendicular pe planul în care se situează legătura σ.

***Legătura triplă** dintre doi atomi* este formată dintr-o legătură σ şi două legături π.

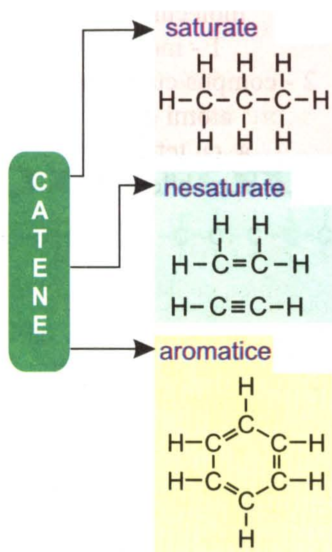


Fig. 1. 7. Clasificarea catenelor după tipul de legătură C-C.

Clasificarea catenelor saturate şi nesaturate

Într-o catenă *atomii de carbon se pot aşeza* (vezi fig. 1.8):

– la rând, *în linie* (care este dreaptă doar pe hârtie, pentru a nu complica scrierea, în realitate fiind vorba de o linie în zig-zag); se formează ***catene liniare***;

– *de o parte şi de alta a catenei liniare*; se formează ***catene ramificate*** (asemeni ramurilor unui copac);

– *într-o formă geometrică închisă*: de exemplu pătrat, pentagon, sau haxagon; se formează ***catene ciclice***; acestea pot avea şi ele ramificaţii.

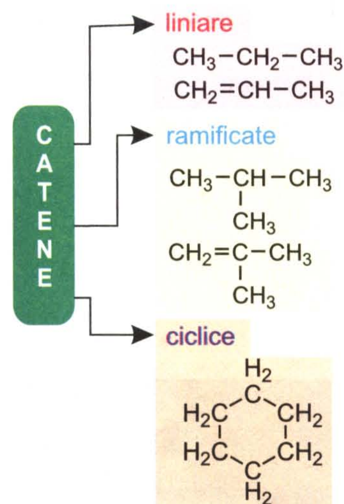


Fig. 1. 8. Clasificarea catenelor după modul de aşezare a atomilor de C.

Tipuri de atomi de carbon din catene

Într-o catenă, *atomii de carbon pot fi clasificaţi după numărul legăturilor prin care se leagă de alţi atomi de carbon*; astfel, există:

– atomi de carbon **primari** – sunt legaţi covalent de un singur atom de carbon (vezi fig. 1. 9.a);

– atomi de carbon **secundari** – sunt legaţi cu două covalenţe de un alt sau de alţi atomi de carbon (vezi fig. 1. 9.b);

– atomi de carbon **terţiari** – sunt legaţi cu trei covalenţe de alt sau de alţi atomi de carbon (vezi fig. 1. 9.c);

– atomi de carbon **cuaternari** – atomi de carbon legaţi cu patru covalenţe de alţi atomi de carbon (vezi fig. 1. 9.d).

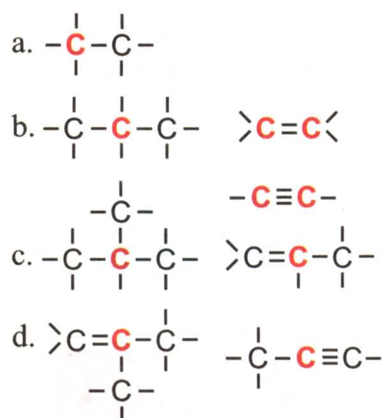
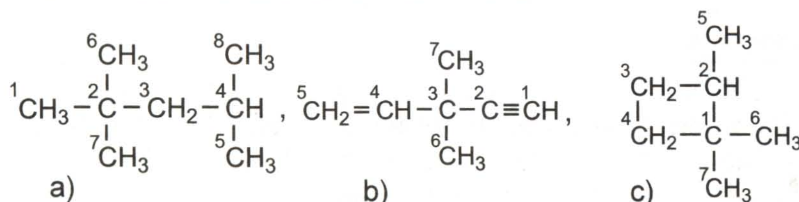


Fig. 1. 9. Tipuri de atomi de C din catene:
a. primari; b. secundari;
c. terţiari; d. cuaternari.

Exerciţiu

Precizează, completând rubricile tabelului 1.2, tipul fiecăruia dintre atomii de carbon (primari, secundari, terţiari, cuaternari) din următoarele catene hidrocarbonate:



Rezolvare: vezi tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Tipul fiecărui atom de C din catenele din exerciţiu.

Tip atom de C	Catena		
	a)	b)	c)
primar	1,5,6,7, 8	6,7	5,6,7
secundar	3	5	3,4
terţiar	4	1, 4	2
cuaternar	2	2,3	1

STRUCTURA COMPUŞILOR ORGANICI

Noţiunea de ***structură chimică*** (introdusă pentru prima dată de *Butlerov* în 1861) se referă la *natura*, *numărul* şi *felul în care sunt legaţi atomii dintr-o moleculă. Proprietăţile fizice şi chimice ale unui compus organic depind de structura sa.*

Stabilirea structurii unui compus organic se face parcurgând următoarele *etape*:

- stabilirea *naturii* şi a *numărului de* atomi dintr-o moleculă se face în urma unor analize *calitative* (arată care sunt atomii) şi respectiv *cantitative* (arată numărul de atomi din fiecare tip de atomi) la care sunt supuşi compuşii chimici puri;

- stabilirea *compoziţiei substanţei* cu ajutorul datelor obţinute. Pe baza compoziţiei (de obicei exprimată în procente, %) se deduce ***formula moleculară***;

- *modul în care atomii sunt aranjaţi în moleculă* este redat de ***formulele de structură***.



ANALIZA ELEMENTALĂ A UNEI SUBSTANȚE ORGANICE

Natura atomilor din moleculă

Pentru a stabili *natura atomilor* dintr-un compus organic se aplică *metoda arderii* descoperită în anul 1784 de *Lavoisier*, urmată de analiza gazelor rezultate din ardere, prin efectuarea unor reacții specifice. În acest fel se realizează ***analiza elementală calitativă** a substanței.*

Arderea substanței organice se face într-o instalație simplă, de tipul celei din fig. 1.10. (de cele mai multe ori în prezență de catalizatori și/sau de substanțe care să reacționeze cu elementele din compoziția moleculei). În vasul de prindere se introduce apă sau o soluție care să reacționeze cu produșii de reacție.

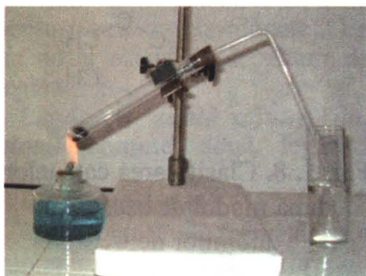


Fig. 1. 10. Instalație simplă pentru efectuarea analizei elementale.

Compoziția în procente de masă a substanței organice

În anul 1830 *Justus von Liebig* a pus la punct ***metoda analizei elementale cantitative*** folosind, alături de ardere, o serie de alte reacții specifice prin care elementelor organogene din compuși organici sunt transformate în compuși care pot fi determinați cantitativ (se determină masa și/sau concentrația). În acest fel se poate stabili concentrația procentuală a fiecărui element din molecula unui compus organic (cu excepția oxigenului care se calculează ca diferență până la o sută).

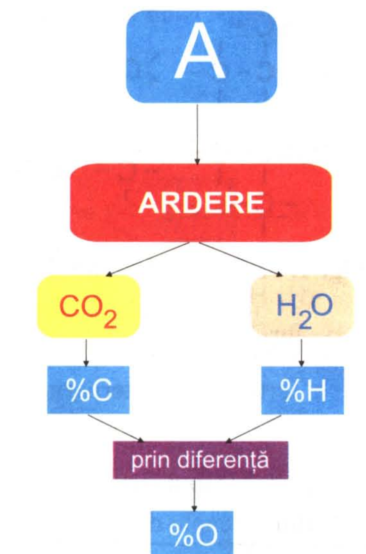


Fig. 1. 11. Reprezentarea schematică a calculării compoziției în procente a unei substanțe A.

Exercițiu

Se supun analizei elementale 0,30 g de substanță organică A, prin ardere (combustie) în exces de oxigen. In urma reacției rezultă 0,224 L de CO_2 și 0,17 g de apă. Stabilește compoziția în procente de masă a substanței A.

Rezolvare:

Știi: $M_{apă} = 18$ și $M_{CO_2} = 44$.

- Se calculează:

masa de C, m_C din m_{CO_2}:

$$n_{CO_2} = \frac{V}{V_m} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}$$

$$m_{CO_2} = \frac{0,224 \times 44}{22,4} = 0,44 \text{ g}$$

44 g CO_2 . . . 12 g C
0,44 g . . . . m_C

$m_C = 0,44 \cdot 12 / 44 = 0,12$ g C

și masa de H, m_H din m_{H_2O}:

18 g H_2O . . . . 2 g H
0,18 g . . . . m_H

$m_H = 0,18 \cdot 2/18 = 0,02$ g H.

- Se calculează conținutul % al fiecărui element în cantitatea de substanță A:

0,30 g A . . . . . 0,02 g H
100 g . . . . z

z = 0,02·100/0,30 = 6,66 % H

0,30 g A . . . . . 0,12 g C
100 . . . . y

y = 0,12·100/0,30 = 40,00% C

100 – (6,66 + 40,00) = 53,33%O.

DETERMINAREA FORMULEI BRUTE

***Formula brută** arată natura atomilor și raportul în care se găsesc în moleculă, exprimat prin numere întregi.*

Formula brută se poate stabili cunoscând compoziția în procente de masă a substanței organice și masele atomice ale elementelor care o compun.

Exercițiu

Un compus organic conține 85,71% C și 14,29% H. Stabilește formula brută a acestuia.

Rezolvare:

Se împarte fiecare valoare procentuală la masa atomică a elementului corespunzător:

C → 85,71 /12 = 7,14

H → 14,29 / 1 = 14,29.

Se împarte fiecare rezultat la numărul cel mai mic:

H : C = 14,29 / 7,14 = 2

C : C = 7,14 / 7,14 = 1.

Raportul de combinare al atomilor se exprimă prin numere întregi: C : H = 1 : 2.

Formula brută este: CH_2.

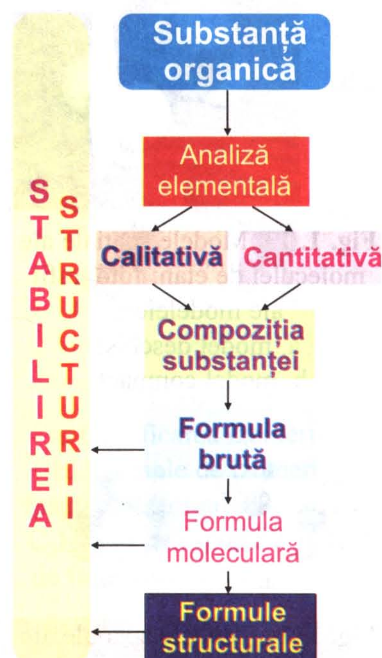


Fig. 1. 12. Etapele stabilirii structurii compușilor organici.

DETERMINAREA FORMULEI MOLECULARE

***Formula moleculară** precizează felul atomilor din moleculă și numărul exact al acestora.*

Formula moleculară este un multiplu întreg al formulei brute. Unei formule brute îi pot corespunde mai multe formule moleculare.

Exercițiu

Stabilește care este formula moleculară a compusului organic A știind că are formula brută CH_2 și masa molară 28 g/mol.

Rezolvare:

Masa molară, M a compușilor cu formula moleculară $(CH_2)_n$ este: $M = (12 + 2)\,n = 14\,n$.

$M = 28 \Rightarrow n = 2$; formula moleculară a lui A este $(CH_2)_2$, adică: C_2H_4.

DETERMINAREA FORMULEI STRUCTURALE

***Formulele structurale** precizează* (ca element nou în raport cu cele moleculare), *modul de legare a atomilor în moleculă.*

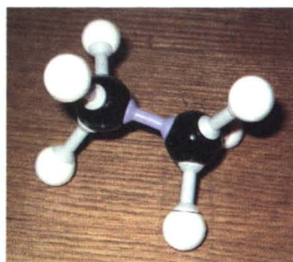
Formula plană. Formula structurală a unei substanțe chimice se poate scrie în plan în mai multe moduri.

Reprezentarea grafică a formulelor structurale este posibilă utilizând: formule *Lewis*, formule în care se trasează o linie pentru a marca legătura chimică (numite formule de proiecție) și formule de proiecție restrânse (vezi tabelul 1.1).

Exercițiu

Completează următorul tabel:

Formule de proiecție	Formule *Lewis*	Formule de proiecție restrânse
	H H H H H H:C:C:C:C:C:H H H H H H	
H–C≡C–C(H)(H)–C(H)=C(H)(H) (H deasupra și dedesubt la primul C hibridizat sp³, H dedesubt la C=)		
		$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|\|}}{C}-CH_2-C\equiv CH$
	H H H H H:C::C:C:C:C:C⋮N H O H H	

a. 

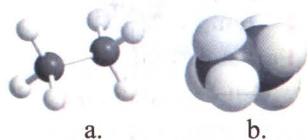
b. 

Fig. 1. 13. Modele spațiale ale moleculei de etan: fotografii ale modelelor;
a. model deschis;
b. model compact.

În scrierea formulelor moleculelor compușilor organici se folosesc frecvent formule de proiecție restrânse; ele se vor numi în capitolele următoare: formule de structură plană.

Formula spațială prezintă modul de orientare în spațiu a legăturilor chimice. Poți construi modele spațiale ale moleculelor compușilor organici folosind bile colorate și tije, din trusă (vezi fig. 1. 13). Imaginile moleculelor compușilor organici despre care vei învăța, sunt prezentate în acest manual, în cuprinsul a numeroase figuri, prin modele deschise și compacte (vezi fig. 1.14).

După geometria lor moleculele pot avea formule de structură: liniară, ramificată sau ciclică, fiecare dintre ele putând fi saturate, nesaturate sau aromatice.



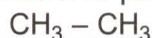
a. b.

Fig. 1. 14. Modele spațiale ale moleculei de etan; model:
a. deschis; b. compact.

Pentru cercul de chimie

Formulele moleculare plane se pot scrie în mod simplificat prin *formule condensate simplificate* (*formule* ***graf***[1]) care sunt realizate prin linii frânte sau modele, în care nu se mai scriu simbolurile pentru C și H; de exemplu:

$CH_3 - CH_3$ $H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$





Pentru structuri de molecule simple, în spațiu, se poate recurge la *formulări ce sugerează modelul tetraedric al atomului de carbon* (formule de configurație) unde linia continuă (—) reprezintă lanțul atomilor de carbon aflat în planul hârtiei, cea punctată (- - -) reprezintă atomii aflați în spatele acestuia, respectiv legăturile îngroșate (◢) arată atomii aflați în fața planului hârtiei; de exemplu, (vezi fig. 1. 15).

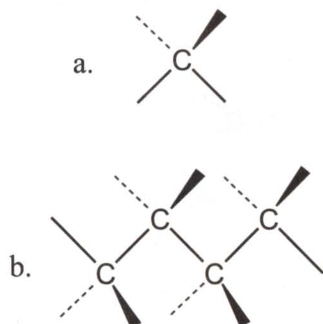


Fig. 1. 15. Scrierea structurii moleculelor simple, în spațiu, prin formule de configurație:
a. pentru un atom de carbon;
b. pentru catena cu 4 atomi de C legați numai prin legături simple, σ.

[1] *Teoria grafurilor, pe baza formulelor condensate simplificate permite calcularea unor parametrii ai moleculelor: distanțe interatomice, unghiuri de valență, energii de legătură etc.*

IZOMERI

Unei formule moleculare îi pot corespunde mai multe formule structurale.

Compușii organici care au în moleculă *același* ***tip*** și *același* ***număr*** *de atomi*, dar în care aceștia ***nu*** *sunt legați și în același fel*, se numesc ***izomeri*** (*izo*-același, *mer*-parte, în limba greacă).

O clasificare a izomerilor este dată în fig. 1.16.

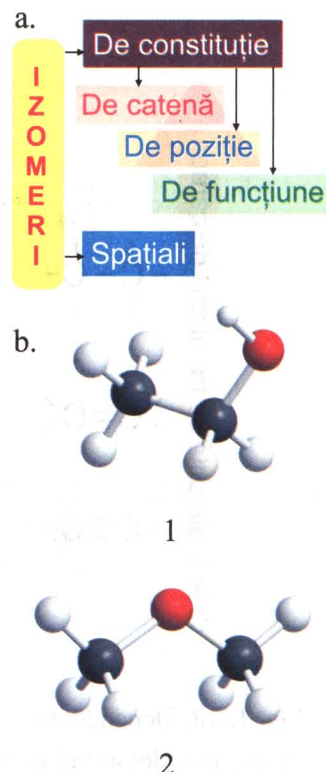


Fig. 1. 16. Izomeri.
a. Clasificarea izomerilor;
b. Exemple de izomeri de funcțiune: formulei moleculare C_2H_6O îi corespund 2 izomeri de funcțiune: 1-alcool; 2-eter.

CLASIFICAREA COMPUȘILOR ORGANICI

Compușii organici includ în structură un număr mic de *grupări de atomi*, care le determină reactivitatea, fapt ce permite clasificarea şi caracterizarea lor mai uşoară. Acestea sunt numite **grupe funcționale**. Identificarea grupelor funcționale într-un compus chimic permite să se prevadă proprietățile lui chimice.

Grupă funcțională este un atom sau o grupă de atomi care prin prezența sa într-o moleculă, îi conferă acesteia proprietăți fizice și chimice specifice.

Grupele funcționale pot fi:

- *omogene*: legături duble: C=C și legături triple: C≡C;
- *eterogene*: atomi specifici (de exemplu: -Cl, -Br, -I), grupe de atomi (de exemplu: -OH, -COOH) sau ioni organici.

Clasificarea compușilor organici se face în funcție de grupele funcționale pe care le conțin în moleculă. Din punct de vedere al compoziției lor, compușii organici se împart în *hidrocarburi* și *derivați funcționali* ai acestora.

În fig. 1.17 sunt date câteva dintre grupele funcționale pe care le vei întâlni în compuși organici ce vor fi studiați în clasa a X-a.

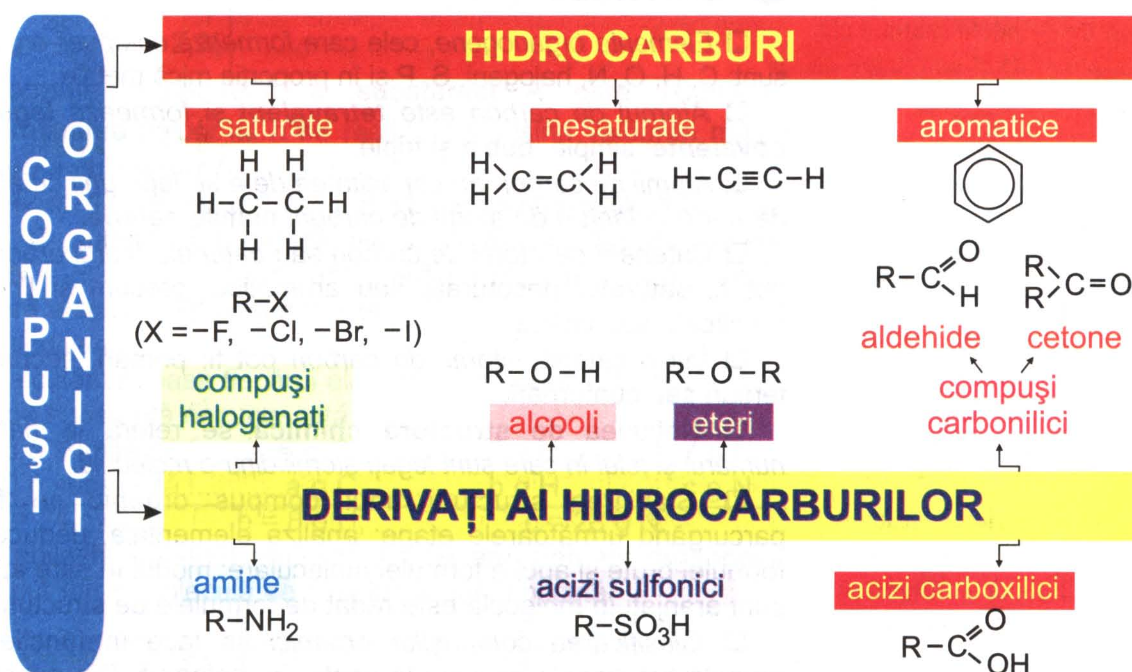


Fig. 1. 17. Clasificarea compușilor organici și câteva exemple de grupe funcționale (R- radical de hidrocarbură).

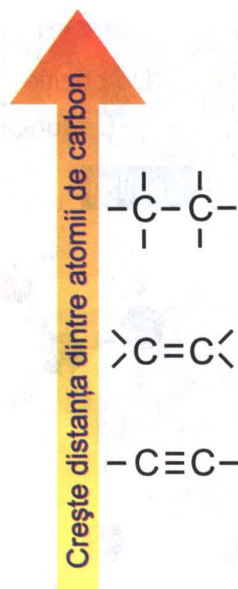


Fig. 1. 18. Dependența distanței dintre doi atomi de C de tipul de legătură dintre ei.

Legăturile chimice pot fi înțelese ușor dacă te bazezi pe cunoștințele despre forțe pe care le ai din studiul fizicii.

Legătura chimică este o ***forță*** – un *vector* – care se stabilește între atomi sau grupuri de atomi pe care îi menține împreună și îi determină să funcționeze ca o *unitate cu stabilitate mare*, astfel încât să fie considerată o specie independentă – o *moleculă*.

În accepția cea mai simplă a unei legături între doi atomi A și B, cei doi electroni de valență sunt atrași cu o forță $\vec{F_1}$ de nucleul atomului A și cu o forță $\vec{F_2}$ de nucleul atomului B.

Dacă A este cu mult mai electronegativ decât B atunci $|\vec{F_1}| >> |\vec{F_2}|$ și B cedează un electron lui A devenind ion pozitiv (B^+) iar A un ion negativ (A^-). Legătura $A:^- B^+$ a fost denumită *electrovalență*.

Dacă $|\vec{F_1}|$ este comparabilă ca mărime cu $|\vec{F_2}|$ legătura formată este *legătură covalentă* (se pun electroni în comun). Atunci când $|\vec{F_1}| = |\vec{F_2}|$ legătura este *nepolară* (frecvent în cazul legăturilor omogene) iar când $|\vec{F_1}| \neq |\vec{F_2}|$, legătura covalentă este *polară* (frecvent în cazul legăturilor eterogene), molecula se comportă ca un dipol.

Legătura chimică covalentă, fiind o forță, posedă toate atributele unui vector:

- acționează pe o dreaptă suport, motiv pentru care *legăturile chimice sunt orientate în spațiu* (vezi formulele spațiale și modelul tetraedric al atomului de carbon). Valențele fac între ele unghiuri;

- legăturile chimice *diferă ca intensitate* (prin modulul vectorului). Astfel legătura simplă, σ este mai stabilă decât legătura dublă (σ+π) care este mai slabă decât legătura triplă (σ+2π).

Forțe de atracție mari determină distanțe mici între atomi, iar forțele de atracție mici determină distanțe mai mari. Astfel, lungimea legăturii scade în seria: *legătură triplă < legătură dublă < legătură simplă* (vezi fig. 1. 18).

Concluzii

❑ *Elemente organogene*, cele care *formează compușii organici* sunt: C, H, O, N, halogeni, S, P și în proporție mică metale.

❑ *Atomul de carbon este* ***tetravalent*** și *formează* ***legături covalente***: simple, duble și triple.

❑ *Atomii de carbon au capacitatea de a se lega unii cu alții* și de *a forma lanțuri de atomi de carbon*, numite ***catene.***

❑ *Catenele de atomi de carbon* sau *catenele hidrocarbonate* pot fi: saturate, nesaturate sau aromatice, precum și liniare, ramificate sau ciclice.

❑ Într-o catenă, *atomii de carbon* pot fi: primari, secundari terțiari sau cuaternari.

❑ Noțiunea de **structură chimică** se referă la *natura, numărul* și *felul în care sunt legați atomii dintr-o moleculă.*

❑ Stabilirea structurii unui compus organic se face parcurgând următoarele etape: analiza elementală, deducerea formulei brute și apoi a formulei moleculare; modul în care atomii sunt aranjați în moleculă este redat de formulele de structură.

❑ *Clasificarea compușilor organici* se face în funcție de grupele funcționale pe care le conțin în moleculă. Din punct de vedere al compoziției lor, compușii organici se împart în *hidrocarburi* și *derivați funcționali* ai acestora.

PROBLEME REZOLVATE

1. O cantitate de 2,1 g de substanță organică A s-a supus analizei elementale, obținându-se 4,4 g de CO_2 și 0,9 g de H_2O. Determină formulele procentuală, brută și moleculară ale substanței necunoscute A, știind că substanța A are masa molară egală cu 84 g/mol.

Rezolvare:

Calculează masele de: carbon din dioxidul de carbon și hidrogen din apă, obținute în urma analizei elementale.

44 g CO_2..................12 g C	18 g H_2O....................2 g H
4,4 g CO_2...................x g C	0,9 g H_2O...................y g H
x = 1,2 g C;	y = 0,1 g H.

Dacă în urma analizei elementale s-au obținut doar CO_2 și H_2O iar suma maselor de carbon și hidrogen nu este egală cu masa substanței supusă analizei, diferența se atribuie prin convenție oxigenului existent în substanța analizată:

2,1 - (1,2 + 0,1) = 0,8 g O.

Calculează formula procentuală a substanței A:

2,1 g substanță...........1,2 g C...........0,1 g H............0,8 g O
100 g substanță............a g C..............b g H...............c g O

a = 57,14% C; b = 4,76% H; c = 38,10%O.

Pentru determinarea formulei brute: se împarte fiecare valoare procentuală obținută la masa atomică a elementului corespunzător și apoi se împart rezultatele la cel mai mic dintre ele. Aceste ultime rezultate sunt indicii formulei brute.

$$\left.\begin{array}{l} C:\ \dfrac{57,14}{12} = 4,76 \\ H:\ \dfrac{4,76}{1} = 4,76 \\ O:\ \dfrac{38,10}{16} = 2,38 \end{array}\right| : 2,38;$$

C:H:O = 2:2:1
formula brută a substanței A este: C_2H_2O.

Formula moleculară a substanței A este $(C_2H_2O)_n$. Determinarea valorii lui n se realizează folsind valoarea masei molare a substanței A.

$M = 42\,n$; $42\,n = 84$; $n = 2$; A are formula moleculară $C_4H_4O_2$..

2. O substanță organică necunoscută are raportul masic C:H:N = 6:2:7 și masa molară egală cu 60. Determină formula molară a substanței necunoscute.

Rezolvare:

Calculează masa fiecărui element organogen conținut într-un mol de substanță necunoscută:

15 g substanță...........6 g C................2 g H..............7 g N
60 g substanță............a g C...............b g H..............c g N

a = 24 g C; b = 8 g H; c = 28 g N.

Stabilește numărul atomilor din fiecare element organogen conținut într-o moleculă de substanță necunoscută:

$$\frac{24}{12} = 2 \text{ atomi C};\quad \frac{8}{1} = 8 \text{ atomi H};\quad \frac{28}{14} = 2 \text{ atomi N}.$$

Formula moleculară a substanței este: $C_2H_8N_2$.

EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Determină formulele brute ale substanțelor care au rapoartele de masă:
a) C:H:O = 18:3:8;
b) C:H:N = 18:5:14;
c) C:H = 6:1.

2. Prin arderea a 3,12 g de substanță organică având masa molară 104 g/mol se obțin 3,36 dm^3 CO_2 și 3240 mg H_2O. Determină formula moleculară a substanței organice. Știind că în structura substanței se găsesc numai legături simple, scrie o formulă de structură posibilă pentru această substanță.

3. Prin arderea a 1,68 g de hidrocarbură se obțin 2,688 dm^3 CO_2. Știind că densitatea vaporilor săi față de aer este 2,91 determină formula moleculară a hidrocarburii.

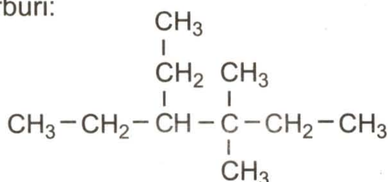
4*. La analiza a 1,18 g de substanță organică s-au obținut: 1,344 dm^3 CO_2, 2,016 L H_2O și 224 cm^3 N_2 (toate volumele au fost măsurate în condiții normale). Determină formula moleculară a substanței organice, știind că densitatea vaporilor săi față de azot este 2,1.

5*. O substanță organică formată din C, H și Cl cu masa molară 127 g/mol este supusă analizei. Din 1,27 g de substanță s-au obținut 2,87 g de AgCl și 1,76 g de CO_2. Determină formula moleculară a substanței și scrie o formulă de structură posibilă știind că nu conține în moleculă decât legături σ.

6*. În urma descompunerii termice a 4,38 g de substanță organică cu masa molară 146 g/mol se obțin 2,016 dm^3 CO, 3,36 dm^3 CO_2 și 4,86 g H_2O. Determină formula moleculară a substanței.

7*. În condiții normale 1 dm^3 dintr-o hidrocarbură gazoasă cântărește 2,5 g. În urma arderii a 0,2 moli din aceeași hidrocarbură se degajă 35,2 g CO_2. Determină formula moleculară a hidrocarburii și scrie o formulă de structură, știind că ea conține o legătură π.

8. Se dă următoarea formulă de structură a unei hidrocarburi:



Precizează tipul catenei (saturată sau nesaturată) și tipul atomilor de carbon (primari, secundari, terțiari sau cuaternari).

TEST

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. Sinteza.......... a fost prima sinteză organică. (ureei / metanului)

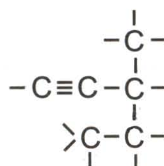
2. Elementele care intră în compoziția compușilor organici se numesc elemente .... (organogene / organometalice)

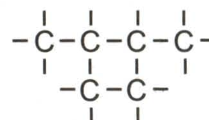
3. Orice compus organic conține în molecula lui obligatoriu............ (carbon / oxigen)

4. Clorul ....participa la o legătură π. (poate / nu poate)

1 punct

II. Precizează tipul catenei și natura atomilor de carbon din următoarele catene de atomi de carbon:





2 puncte

III. Determină formula moleculară a unei substanțe organice care are raportul de masă C:H:O = 6:1:8 și masa molară 60 g/mol.

2 puncte

IV. Se ard 1,44 g de substanță organică (are densitatea vaporilor față de aer egală cu 2,49). Știind că se obțin 1,792 dm^3 CO_2 și 1,44 g de H_2O se cere:

a) determină formulele procentuală, brută și moleculară ale substanței organice supusă arderii.

3 x 1 punct = **3 puncte**

b) Scrie o formulă de structură posibilă pentru substanța organică determinată la punctul a), știind că atomul de oxigen participă la singura legătură π din moleculă.

1 punct

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu.

Capitolul 2
HIDROCARBURI

***Hidrocarburile** sunt compuşi organici care conţin în molecula lor numai atomi de carbon şi hidrogen.*

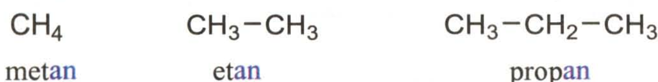
Formula moleculară generală a unei hidrocarburi poate fi exprimată astfel: C_xH_y, unde x reprezintă numărul de atomi de carbon din moleculă, iar y numărul de atomi de hidrogen.

CLASIFICAREA HIDROCARBURILOR

Clasificarea hidrocarburior se poate face în funcţie de *modul de dispunere a atomilor de carbon în catenă* şi de *natura legăturilor chimice* (fig. 2. 1.).

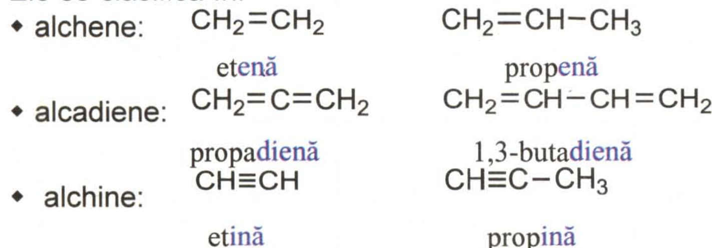
După natura legăturilor chimice există:

❑ ***hidrocarburi saturate*** – *alcani* – conţin în molecula lor doar legături simple; de exemplu:



❑ ***hidrocarburi nesaturate*** – conţin în molecula lor cel puţin o legătură dublă sau triplă între doi atomi de carbon.

Ele se clasifică în:



❑ ***hidrocarburi aromatice*** – conţin în molecula lor cel puţin un ciclu benzenic; de exemplu, vezi fig. 2. 2.

După tipul catenei există:

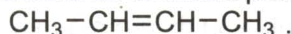
❑ hidrocarburi cu *catenă aciclică* – conţin în molecula lor o structură liniară sau ramificată (aciclică);

❑ hidrocarburi cu *catenă ciclică* – conţin în molecula lor unul sau mai multe cicluri de atomi de C; de exemplu vezi fig. 2. 2.

Exerciţii

1. Scrie o formulă de structură a unei hidrocarburi nesaturate cu catenă aciclică şi care conţine în moleculă 4 atomi de carbon.

Rezolvare: Există mai multe hidrocarburi nesaturate cu catenă aciclică şi cu 4 atomi de carbon în moleculă. Una dintre aceste hidrocarburi are formula de structură plană:



2. Scrie o formulă de structură a unei hidrocarburi saturate cu catenă aciclică şi cu 5 atomi de carbon în moleculă.

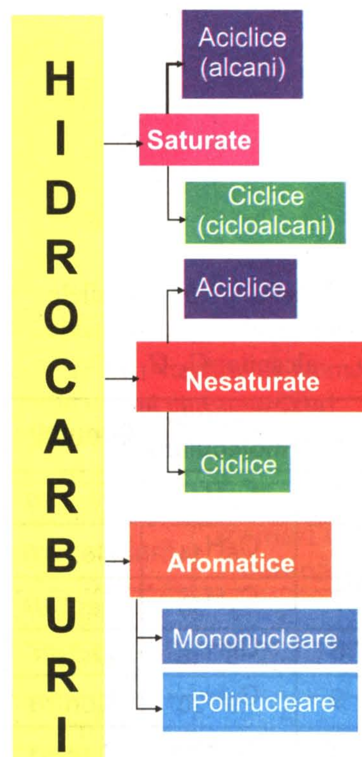


Fig. 2. 1. Clasificarea hidrocarburilor.

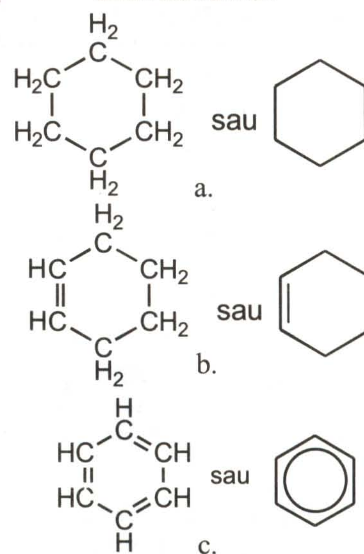


Fig. 2. 2. Hidrocarburi cu structură ciclică: a. saturate (cicloalcani); b. nesaturate; c. aromatice.

2.1. ALCANI

DEFINIȚIE, SERIE OMOLOAGĂ, DENUMIRE

Alcanii sunt hidrocarburi aciclice saturate.

Formula generală a alcanilor este C_nH_{2n+2}.

În moleculele alcanilor se găsesc numai legături simple, de tip σ, carbon-carbon şi carbon-hidrogen.

Seria omoloagă *a alcanilor se obține pornind de la formula generală a acestora, C_nH_{2n+2}, în care i se atribuie lui n valori întregi şi succesive (n = 1, 2, 3,....).*

Denumirea alcanilor

Primii patru termeni din seria omoloagă a alcanilor au denumiri specifice, uzuale (tabelul 2.1.*a*), care conțin sufixul ***an***.

Tabelul 2.1.a. Formulele şi denumirea primilor patru alcani.

n	Formula moleculară	Formula de proiecție	Formula de structură plană	Denumire
1	CH_4	H │ H—C—H │ H	CH_4	Met***an***
2	C_2H_6	H H │ │ H—C—C—H │ │ H H	CH_3-CH_3	Et***an***
3	C_3H_8	H H H │ │ │ H—C—C—C—H │ │ │ H H H	$CH_3-CH_2-CH_3$	Prop***an***
4	C_4H_{10}	H H H H │ │ │ │ H—C—C—C—C—H │ │ │ │ H H H H	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ sau $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	But***an***

Tabelul 2.1.b. Formulele moleculare şi denumirile alcanilor C_5-C_{11}, C_{20}.

n	Formula moleculară	Denumire
5	C_5H_{12}	Pent***an***
6	C_6H_{14}	Hex***an***
7	C_7H_{16}	Hept***an***
8	C_8H_{18}	Oct***an***
9	C_9H_{20}	Non***an***
10	$C_{10}H_{22}$	Dec***an***
11	$C_{11}H_{24}$	Undec***an***
20	$C_{20}H_{42}$	Eicos***an***

La denumirea compuşilor organici se aplică regulile stabilite de Uniunea Internațională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC).

Începând cu cel de-al cincilea termen din seria omoloagă a alcanilor, denumirea se realizează prin adăugarea sufixului ***an***, la cuvântul grecesc care exprimă numărul de atomi de carbon din moleculă; de exemplu: vezi tabelul 2.1.b.

Fiecare substanță din seria omoloagă a alcanilor diferă de cea precedentă sau de următoarea printr-o grupare, $-CH_2-$, numită diferență de omologie (rație de omolog). Primul termen este metanul (vezi fig. 2. 3.).

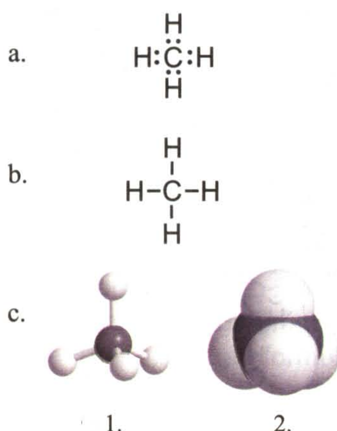


Fig. 2. 3. Modelarea structurii metanului:
a. formula *Lewis;*
b. formula de proiecție;
c. imaginea moleculei:
1. model deschis;
2. model compact.

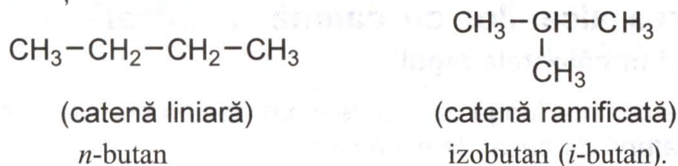
Exercițiu

Scrie formulele moleculară şi de structură plană pentru omologul superior al pentanului precum şi numele acestuia.

IZOMERIA ALCANILOR

*Substanțele care au aceeași formulă moleculară, dar diferă prin structura lor (și drept consecință și prin proprietățile lor), se numesc **izomeri**.*

De exemplu, alcanii cu formula moleculară C_4H_{10} sunt substanțe izomere:



n-butan izobutan (*i*-butan).

Alcanii cu catene liniare se numesc uzual ***normal alcani*** (*n*-alcani), iar cei cu *catene ramificate* ***izoalcani*** (*i*-alcani).

*Substanțele izomere care se deosebesc doar prin modul de aranjare a atomilor de carbon în catene (liniar sau ramificat) se numesc **izomeri de catenă.***

Cele două substanțe care au aceeași formulă moleculară C_4H_{10}: *n*-butan și izobutan, sunt izomeri de catenă.

În seria alcanilor, odată cu creșterea numărului de atomi de carbon, crește și numărul izomerilor de catenă care corespund aceleiași formule moleculare (vezi tabelul 2.2).

Tabelul 2.2. Numărul de izomeri de catenă corespunzători alcanilor cu $C_4 - C_7$ și C_{10}.

Formula moleculară	Nr. de izomeri de catenă
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
$C_{10}H_{22}$	75

DENUMIREA IZOALCANILOR

Pentru a denumi corect alcanii care au catena ramificată (izoalcani), trebuie să respecți câteva *reguli generale* (impuse de IUPAC) și să cunoști *numele catenelor care constituie ramificațiile* legate de *catena de bază*.

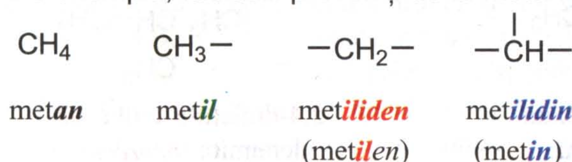
Ramificațiile catenei de bază au numele radicalilor hidrocarbonați corespunzători.

*În mod formal, prin îndepărtarea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen, H dintr-o hidrocarbură se obține un **radical hidrocarbonat,** sau pe scurt: **radical de hidrocarbură.***

Denumirea radicalilor *proveniți de la alcani* se face prin înlocuirea sufixului *an* din numele alcanului cu sufixul care corespunde numărului de atomi de H îndepărtați de la atomul de C (vezi fig. 2. 4). De exemplu:

- dacă s-a îndepărtat *un* atom de hidrogen, se înlocuiește sufixul *an* din denumirea alcanului cu sufixul *il*. Acești radicali monovalenți se mai numesc *radicali alchil*;
- dacă s-au îndepărtat *doi* atomi de hidrogen se înlocuiește sufixul *an* cu *iliden* sau *ilen* (*radicali divalenți alchiliden sau alchilen*);
- *dacă s-au îndepărtat trei atomi de hidrogen se înlocuiește sufixul an cu ilidin sau in (radicali trivalenți alchilidin sau alchin).*

De exemplu, radicalii proveniți de la metan sunt:



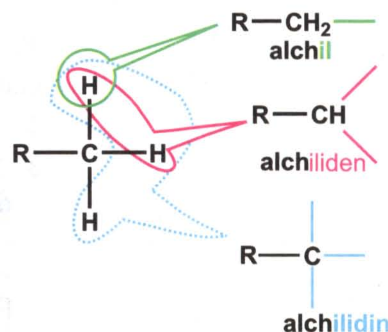
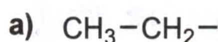
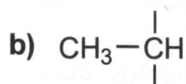


Fig. 2. 4. Obținerea formală a radicalilor de la alcani și denumirea lor.

Exerciţii

Denumeşte următorii radicali:

a) 

b) 

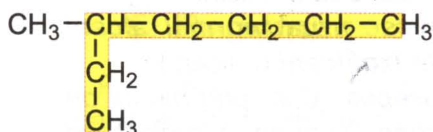
c) 

Rezolvare:

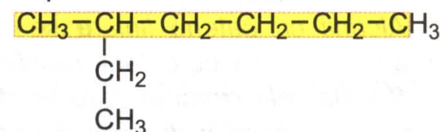
a) etil; **b)** etiliden; **c)** propil.

Denumirea alcanilor cu catenă ramificată se face respectând următoarele reguli:

1. Se stabileşte cea mai lungă catenă de atomi de carbon. Aceasta se consideră *catenă de bază*; de exemplu:

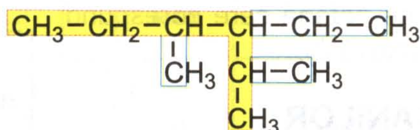


alegere *corectă* deoarece catena cea mai lungă are 7 atomi de carbon;

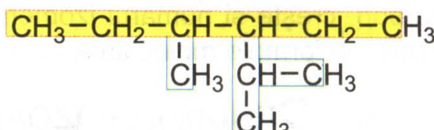


alegere *incorectă* deoarece catena cea mai lungă are 6 atomi de carbon.

Dacă există două catene cu acelaşi număr de atomi de carbon, se consideră catenă de bază aceea care conține cele mai multe ramificații:

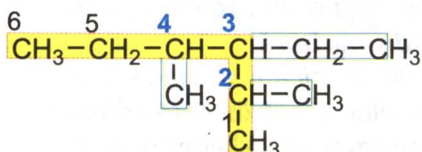


alegere *corectă* deoarece catena cu 6 atomi de carbon are trei ramificații;

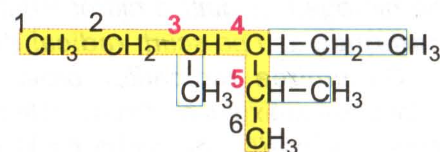


alegere *incorectă* deoarece catena cu 6 atomi de carbon are două ramificații.

2. Se numerotează atomii de carbon din *catena de bază*, prin cifre arabe. Aceste cifre reprezintă indicii de poziții ale ramificațiilor. Numerotarea se face de la o extremitate sau alta a catenei, fiind corectă acea variantă de numărătoare în care suma indicilor de poziție a tuturor ramificațiilor este minimă:



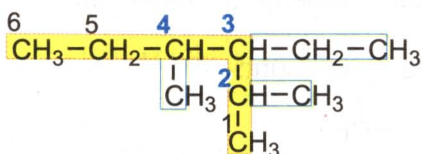
alegere *corectă* deoarece suma indicilor de poziție a ramificațiilor este: 2 + 3 +4 = 9;



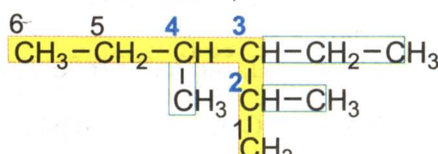
alegere *incorectă* deoarece suma indicilor de poziție a ramificațiilor este: 3 + 4 + 5 = 12.

3. La numele alcanului corespunzător catenei de bază se adaugă denumirile ramificațiilor (radicalilor), în ordine alfabetică, indicând:
- prin cifre arabe pozițiile acestora,
- prin prefixele: di, tri, tetra, penta,...., multiplicitatea lor pe catenă.

Prefixele nu modifică ordinea alfabetică a ramificațiilor:



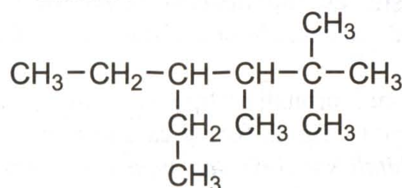
3-etil-2,4-dimetilhexan
denumire *corectă*;



2,4-dimetil-3-etilhexan
denumire *incorectă*.

Exerciţii

1. Denumeşte următorul izoalcan:



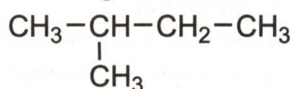
Rezolvare:
4-etil-2,2,3-trimetilhexan.

2. Scrie formulele de structură şi denumeşte izomerii alcanului cu formula moleculară C_5H_{12}.

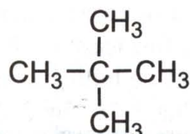
Rezolvare:



pentan;



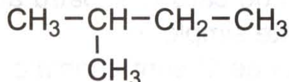
2-metilbutan;



2,2-dimetilpropan.

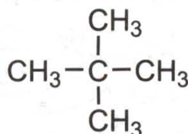
Pentru unele hidrocarburi, pe lângă denumirile conform IUPAC se folosesc şi *denumiri uzuale*. De exemplu (vezi fig. 2. 5.):

- *alcanii cu o grupă metil la atomul al doilea de carbon* se denumesc folosind prefixul *izo* adăugat la numele *n*-alcanului izomer, în locul lui *n*:

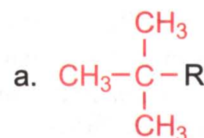


2–metilbutan sau izopentan;

- pentru alcanii *cu două grupe metil la al doilea atom de carbon* al catenei de bază se foloseşte prefixul *neo* adăugat la numele *n*-alcanului izomer, în locul lui *n*:



2,2–dimetilpropan sau *neo*pentan.



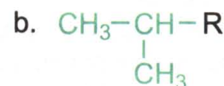


Fig. 2. 5. Structura grupelor de atomi cărora le corespund prefixe folosite în denumirea alcanilor care le conţin: **a.** neo; **b.** izo.

Exerciţiu

Scrie izomerii alcanului cu 6 atomi de carbon şi denumeşte-i conform IUPAC. Scrie denumirile uzuale izohexan respectiv neohexan sub izoalcanii corespunzători.

STRUCTURA ALCANILOR

Pentru cercul de chimie

Atomul de carbon este un element situat în tabelul periodic în grupa 14 (IV *A*) şi perioada a 2-a. Configuraţia lui electronică este prezentată în fig. 2. 6. a. Observi că are pe ultimul strat 4 e^-: doi dintre ei sunt situaţi în orbitali de tip *s* şi au spin opus şi doi sunt situaţi în orbitali de tip *p* şi au spin paralel. Dacă atomul de carbon ar participa la formarea de legături chimice numai cu cei doi orbitali de tip *p* carbonul ar avea în compuşii săi valenţa 2. În realitate în toţi compuşii săi organici, atomul de carbon are valenţa 4. *De ce?* Pentru a răspunde la această întrebare aminteşte-ţi că *valenţa este un număr întreg şi caracterizează capacitatea de combinare a unui atom cu alt atom.*

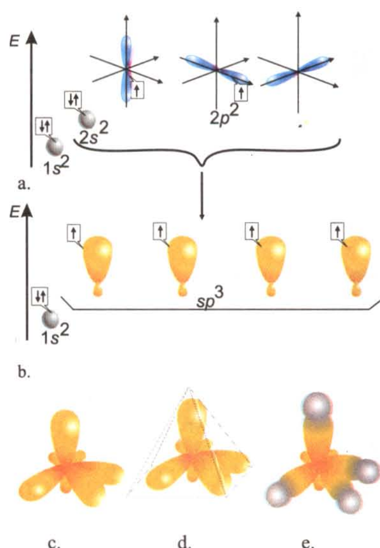


Fig. 2. 6. Reprezentarea schematică a formării moleculei de metan
a. starea fundamentală a atomului de C;
b. starea de valență a atomului de C;
c. geometria atomului de carbon în stare de valență;
d. geometria tetraedrică a atomului de carbon în stare de valență;
e. geometria metanului.

Pentru a forma legături chimice stabile atomul de carbon trece din *starea fundamentală* în *starea de valență*. Această trecere are loc prin *combinarea orbitalilor* de tip *s* şi *p* din stratul 2 al stării fundamentale şi formarea unor *noi orbitali*. Aceştia au toţi *aceeaşi geometrie şi energie*, care sunt complet diferite atât de cele ale orbitalilor *s* cât şi de cele ale orbitalilor *p*.

Dacă se combină 1 orbital de tip *s* cu 3 orbitali de tip *p* se formează *4 orbitali cu aceeași geometrie și energie* (v. fig. 2. 6.b) şi care se numesc *orbitali* sp^3. *Fiecare dintre acești orbitali* sp^3 *(orientat după una dintre cele trei axe de coordonate) este ocupat cu câte un electron.* Atomul de carbon aflat în această stare de valență are *geometria tetraedrică* (fig. 2. 6.c şi d) şi formează cu hidrogenul un compus cu formula CH_4, în care fiecare atom de hidrogen este legat de atomul de carbon printr-o legătură simplă sigma, σ (v. fig. 2. 6.e).

Geometria metanului, alcanul cu formula CH_4 este reprezentată în fig. 1. 6. Observi că este imaginea unui tetraedru regulat.

Un model al metanului, CH_4 în care sunt indicate unghiurile dintre legături, precum şi lungimea acestora este prezentat în fig. 2. 7.a, iar modelul compact al moleculei de metan în fig. 2. 7.b.

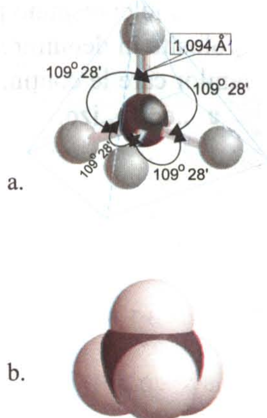


Fig. 2. 7. Imaginea moleculei de metan:
a. model deschis;
b. model compact.

Metanul, CH_4, primul termen din seria alcanilor este format dintr-un singur atom de carbon şi patru atomi de hidrogen legați prin legături covalente simple, σ.

Valențele atomului de C sunt orientate în spațiu după vârfurile unui tetraedru regulat; unghiul dintre două valențe este de 109°28'.

Toți ceilalți alcani conțin deasemenea numai legăturile simple, σ, între doi atomi de carbon şi legături simple, σ, între atomii de carbon şi hidrogen. Lungimea legăturii simple C – C este 1,54 Å, iar *rotația în jurul acestei legături este posibilă*; vezi fig. 2. 8:

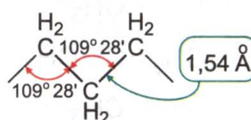


Fig. 2. 8. Lungimea legăturii σ C–C în alcani.

Catenele alcanilor cu mai mult de trei atomi de carbon în moleculă, datorită orientării tetraedrice a valențelor atomilor de carbon, au o structură în formă de zig – zag (vezi fig. 2. 9.)

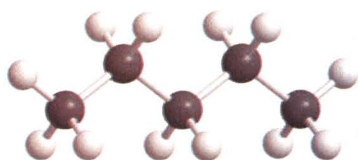


Fig. 2. 9. Imaginea moleculei pentanului.

PROPRIETĂȚI FIZICE

Starea de agregare

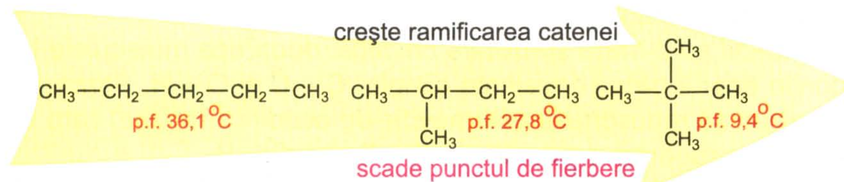
În condiții standard (25°C şi 1 atm), primii patru termeni şi neopentanul sunt gaze. Alcanii, începând cu termenii mijlocii, inclusiv C_{17} sunt lichizi, iar cei superiori sunt solizi.

Punctele de fierbere şi de topire

În figura 2.10. este reprezentată variația valorilor punctelor de fierbere şi a celor de topire ale normal alcanilor în funcție de numărul de atomi de carbon din moleculă (sau de valoarea masei molare). Observi că punctele de fierbere şi de topire cresc o dată cu creşterea numărului de atomi de carbon din moleculă.

Creşterea punctelor de topire cu creşterea numărului de atomi de carbon din moleculă este mai puțin uniformă decât creşterea punctelor de fierbere.

Izoalcanii au puncte de fierbere mai scăzute decât normal-alcanii cu acelaşi număr de atomi de carbon. În cazul alcanilor cu acelaşi număr de atomi de carbon izomerul cu catena cea mai ramificată are punctul de fierbere cel mai scăzut; de exemplu:



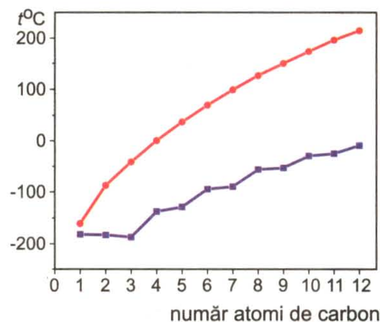


Fig. 2. 10. Variaţia temperaturilor de fierbere (–) şi a celor de topire (–) în funcţie de numărul de atomi de C din moleculă.

Exerciţii

Alcanii izomeri: *n*-octanul şi 2,2,3,3-tetrametilbutanul au fiecare un p.f. caracteristic. Se dau valorile p.f.: 125,7°C şi 106,3°C. Se cere:

a) scrie formulele de structură ale celor doi izomeri;

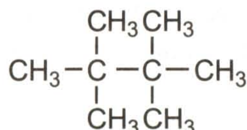
b) scrie sub fiecare formulă valoarea p.f. pe care o consideri potrivită;

c) argumentează răspunsul de la punctul **b**).

Rezolvare:

a), b) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

n - octanul are p.f. 127,7°C;



2,2,3,3-tetrametilbutanul are p.f. 106,3°C;

c) izomerul cu catena ramificată are p.f. mai mic decât cel cu catena liniară.

Solubilitate. Densitate

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. În trei eprubete pune câte ~3 cm^3 de vaselină (amestec de alcani superiori). Toarnă în fiecare eprubetă câte unul din următoarele lichide: apă, benzină, tetraclorură de carbon. Ce observi?

Observaţii. Vaselina nu se dizolvă în apă şi pluteşte deasupra ei; ea se dizolvă însă atât în benzină cât şi în tetraclorură de carbon (fig.2. 11). *De ce?*



Fig. 2. 11. Rezultatele activităţii experimentale:
a. vaselină şi apă;
b. vaselină şi benzină;
c. vaselină şi tetraclorură de carbon.

Alcanii au molecule nepolare şi se dizolvă în solvenţi nepolari (care au molecule nepolare), de exemplu: benzină, tetraclorură de carbon.

Alcanii nu se dizolvă în apă, care este un solvent polar.

Alcanii solizi plutesc pe apă, iar cei lichizi stau la suprafaţa apei, deoarece densitatea lor este mai mică decât a apei (vezi fig. 2.12).

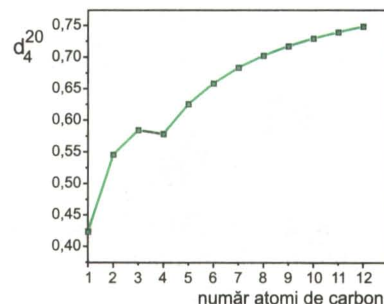


Fig. 2. 12. Variaţia densităţii alcanilor în funcţie de numărul de atomi de carbon de moleculă.

Miros

Alcanii inferiori sunt inodori, iar cei superiori au miros caracteristic. Pentru a depista scurgerile de gaz din conducte sau din butelii se adaugă amestecului gazos format din alcani, compuşi organici care conţin în moleculă sulf. Aceştia se numesc *mercaptani*, au miros neplăcut şi pot fi depistaţi uşor în cazul unor fisuri ale recipientelor transportoare.

PROPRIETĂŢI CHIMICE

Alcanii se mai numesc şi *parafine*. Această denumire (*parum affinis* = lipsă de afinitate) exprimă nereactivitatea alcanilor la temperaturi scăzute.

Alcanii au o mare stabilitate chimică, deoarece moleculele lor conţin doar legături covalente simple: C – C şi C – H. Pentru ca un alcan să reacţioneze este nevoie de condiţii energice, care să provoace ruperea legăturilor σ, C – C sau C – H.

Proprietăţile chimice ale alcanilor, tipul reacţiilor chimice la care aceştia participă, pot fi grupate în funcţie de tipul de legătură care se scindează în timpul reacţiei chimice (vezi fig. 2. 13):

- reacţii care au loc cu scindarea legăturii C – C, de exemplu: cracarea, izomerizarea şi arderea;
- reacţii care au loc cu scindarea de legături C – H, de exemplu: substituţia, dehidrogenarea şi oxidarea.

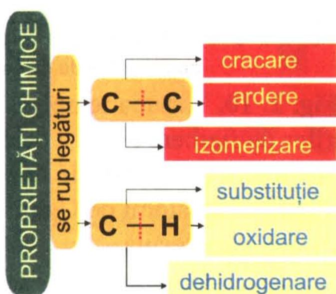
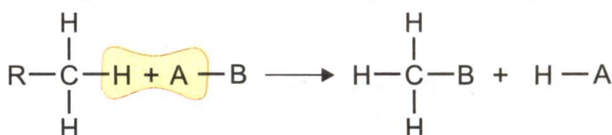


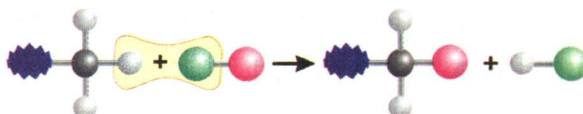
Fig. 2. 13. Proprietăţile chimice ale alcanilor.

Reacţia de substituţie

Reacţia caracteristică substanţelor organice care conţin în moleculă legături simple, σ este reacţia de substituţie.

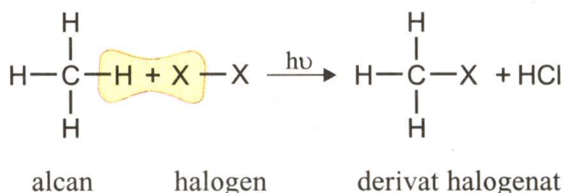
În reacţiile de substituţie unul sau mai mulţi atomi de hidrogen sunt înlocuiţi cu unul sau mai mulţi atomi sau grupe de atomi:





Reacţia de halogenare

În reacţiile de halogenare a alcanilor, atomi de hidrogen din molecula unui alcan sunt înlocuiţi cu atomi de halogen, X_2 (X = Cl, Br, I). Din reacţie se formează *derivaţi halogenaţi*:



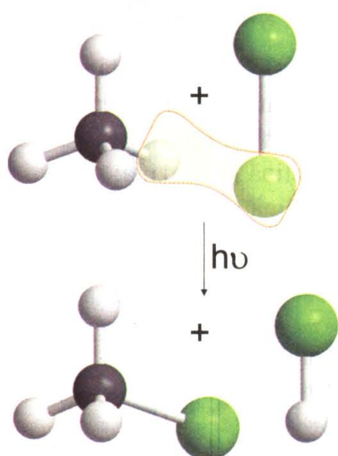


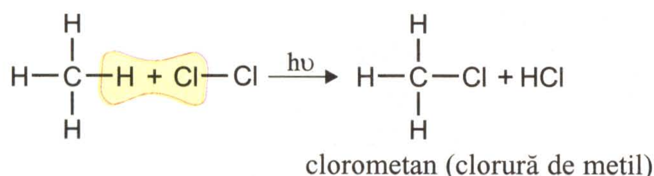
Fig. 2. 14. Modelarea reacţiei de monoclorurare a metanului.

Reacţia are loc în condiţii diferite, în funcţie de natura halogenului.

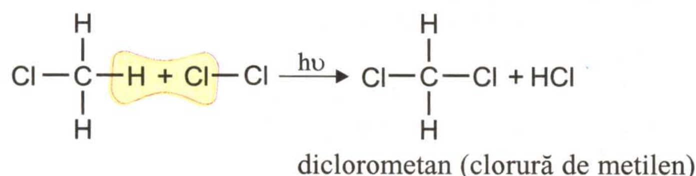
Alcanii reacţionează direct cu clorul şi cu bromul la lumină (fotochimic) sau prin încălzire (termic la 300 – 400°C).

Reacţia de clorurare fotochimică are loc sub acţiunea radiaţiei luminoase, hυ şi se formează întotdeauna un amestec de mono– şi poli– cloroalcani.

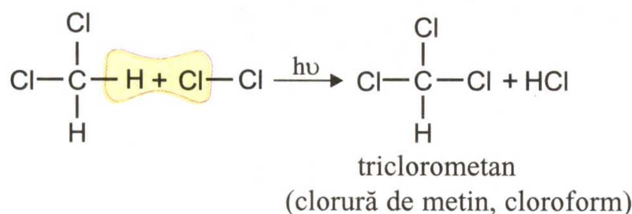
Clorurarea fotochimică a metanului (vezi fig. 2. 14) conduce la formarea unui amestec de derivaţi cloruraţi:



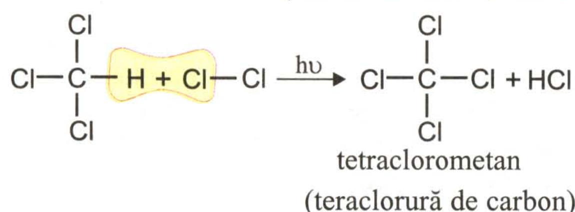
clorometan (clorură de metil)



diclorometan (clorură de metilen)



triclorometan
(clorură de metin, cloroform)

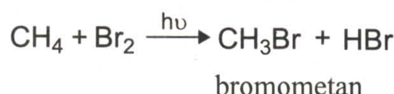


tetraclorometan
(teraclorură de carbon).

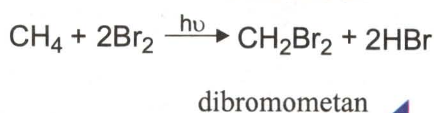
Exercițiu

Scrie ecuațiile reacțiilor chimice de monobromurare şi dibromurare a metanului şi denumeşte derivații bromurați obținuți. Construieşte modelul spațial deschis al derivatului CH_2Br_2 (vezi fig. 2.15).

Rezolvare:



bromometan



dibromometan

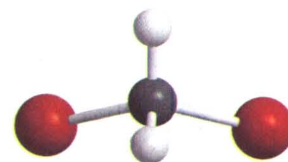
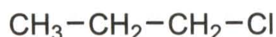


Fig. 2. 15. Modelul spațial deschis al moleculei de dibromometan, CH_2Br_2.

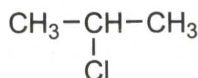
*

Fluorurarea şi iodurarea alcanilor nu au loc în mod direct, ci prin procedee indirecte.

Monohalogenarea alcanilor cu număr mai mare de doi atomi de carbon duce la obținerea de amestecuri de compuşi monohalogenați care sunt izomeri de poziție. De exemplu, la monoclorurarea fotochimică a propanului, se obține un amestec de izomeri monoclorurați:



1–cloropropan (clorură de propil)



2–cloropropan
(clorură de izopropil).

Exerciții

1. Scrie formulele de structură ale derivaților diclorurați care se pot obține prin diclorurarea propanului.

2. Scrie formulele de structură ale derivaților monobromurați care se pot obține la monobromurarea 2-metilbutanului.



C.D. Nenițescu
(1902-1970)

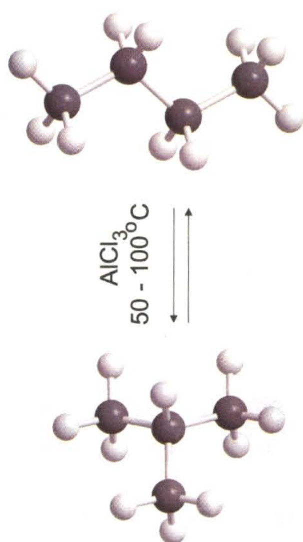


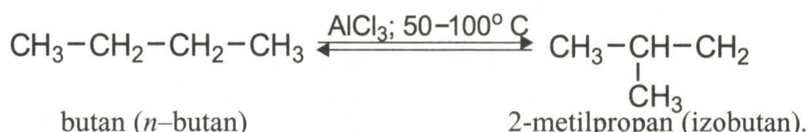
Fig. 2. 16. Modelarea reacției de izomerizare a butanului.

REACȚIA DE IZOMERIZARE

Reacțiile prin care n-alcanii se transformă în izoalcani și invers, obținându-se un amestec de hidrocarburi izomere, se numesc ***reacții de izomerizare****.*

Reacțiile de izomerizare au loc în prezență de catalizatori: clorura de aluminiu, $AlCl_3$ sau bromura de aluminiu, $AlBr_3$ (umede) la temperaturi relativ joase, (50 – 100°C) și silicați de aluminiu (naturali sau sintetici), numiți *zeoliți*, la temperaturi ceva mai ridicate (250-300°C).

Reacția de izomerizare Alcan ⇆ Izoalcan este reversibilă. În cazul izomerizării butanului reacția are loc în ambele sensuri. La sfârșitul procesului, se obține un amestec care conține 80% izobutan și 20% *n*-butan:



butan (*n*–butan) 2-metilpropan (izobutan).

Reacția de izomerizare a butanului a fost studiată de către savantul român *C.D. Nenițescu* și poartă numele acestuia, în semn de recunoaștere a contribuției sale esențiale aduse la studierea acestui echilibru de reacție.

Dintre *aplicațiile practice ale reacțiilor de izomerizare*, cea mai importantă este *obținerea benzinelor de calitate superioară*, care conțin izoalcani.

Calitatea benzinei se apreciază prin *cifra octanică*, C.O. (vezi fig. 2. 17). Stabilirea C.O. se face cu ajutorul unei scări convenționale. C.O. este un parametru prin care se caracterizează rezistența la detonație a benzinelor. Astfel, izooctanul, 2,2,4-trimetilpentan, deosebit de rezistent la detonare, are cifra octanică C.O. = 100, în timp ce *n*–heptanul, puternic detonant, are C.O. = 0.

C.O. reprezintă procentul masic de izooctan dintr-un amestec cu n–heptan, care are aceeași rezistență la detonație ca benzina examinată.

REACȚIA DE DESCOMPUNERE TERMICĂ



Fig. 2. 17. Stație de alimentare cu benzină.

Descompunerea termică a alcanilor se produce numai la temperaturi relativ mari. Se formează un amestec de alcani și alchene care conțin în molecule un număr mai mic de atomi de carbon.

Descompunerea termică a alcanilor la temperaturi de până la 650°C este numită convențional ***cracare*** (din limba engleză: *to crack* = a sparge); are loc ruperea de legături C – C și formarea unui amestec de alcani și alchene inferioare.

Descompunerea termică a alcanilor la peste 650°C, se numește ***piroliză*** (din limba greacă, *piros* = foc, *lisis* = scindare); au loc reacții de dehidrogenare (pe lângă reacțiile de cracare).

Moleculele alcanilor se descompun termic la temperaturi cu atât mai joase, cu cât dimensiunile lor sunt mai mari:

- metanul este stabil până la ~ 900°C;

- alcanii superiori se descompun la temperaturi mai scăzute (400 – 600°C); au loc atât reacții de cracare, cât şi reacții de dehidrogenare.

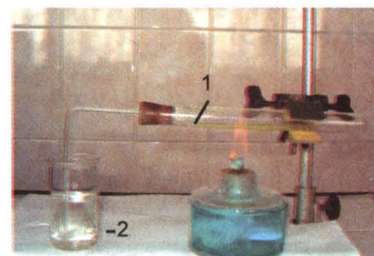


Fig. 2. 18. Descompunerea termică a alcanilor (alchenele rezultate decolorează soluția de brom în CCl_4).

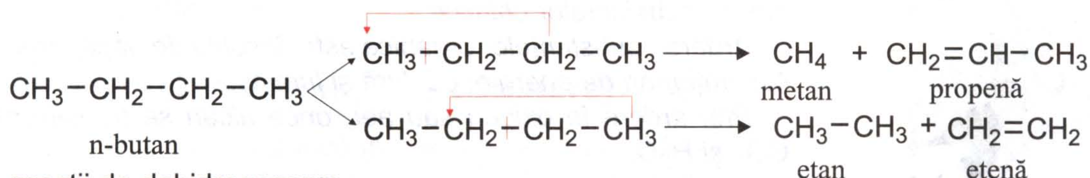
ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Într-o eprubetă mare (1) confecționată din sticlă rezistentă termic, introdu câteva bucățele de parafină (o sursă de parafină poate fi o lumânarea de la care ai îndepărtat fitilul). Construieşte montajul experimental din fig. 2.18. În vasul (2) toarnă soluție de brom în CCl_4. Încălzeşte eprubeta (1). Notează observațiile în caiet.

Observații. În urma încălzirii eprubetei (1) se observă că în vasul (2) barbotează un gaz care decolorează soluție de brom în CCl_4. *De ce ?*

La descompunerea termică a *n*–butanului la 600°C au loc următoarele reacții chimice:

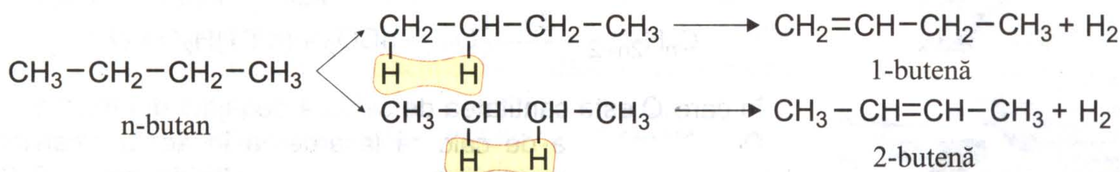
- reacții de cracare:



$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \text{ (n-butan)} \rightarrow CH_3 + CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_4 \text{ (metan)} + CH_2=CH-CH_3 \text{ (propenă)}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \text{ (n-butan)} \rightarrow CH_3-CH_2 + CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_3 \text{ (etan)} + CH_2=CH_2 \text{ (etenă)}$$

- reacții de dehidrogenare:



$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \text{ (n-butan)} \rightarrow CH_2(H)-CH(H)-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \text{ (1-butenă)}$$

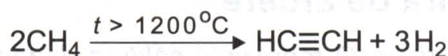
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \text{ (n-butan)} \rightarrow CH_3-CH(H)-CH(H)-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2 \text{ (2-butenă)}$$

Exercițiu

Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc la descompunerea termică a propanului.

Piroliza metanului *

La temperaturi mai mari de 1200°C are loc reacția de piroliză a metanului (vezi fig. 2. 19):



$$2CH_4 \xrightarrow{t > 1200^oC} HC\equiv CH + 3H_2$$

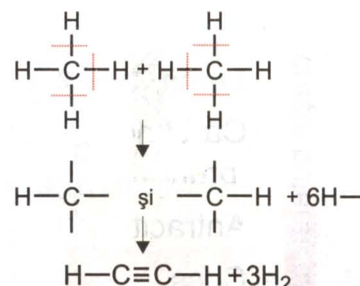
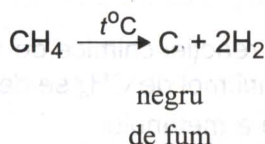


Fig. 2. 19. Reprezentarea formală a pirolizei metanului.

Echilibrul se stabileşte într-o stare favorabilă formării acetilenei la temperaturi de peste 1200°C, când însă acetilena este instabilă. Pentru a împiedica descompunerea acetilenei formate, temperatura trebuie scăzută rapid sub 100°C.

Ca produs secundar la piroliza metanului se obține carbon elemental, sub formă de praf foarte fin, numit *negru de fum*.



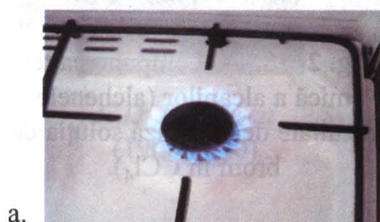
$$CH_4 \xrightarrow{t^oC} C + 2H_2$$

negru de fum

◆ REACȚIA DE OXIDARE

Oxidarea compuşilor organici poate fi, în funcție de produşii de oxidare care rezultă din reacție:

- *oxidare completă*, numită de obicei ***ardere***. Indiferent de natura compuşilor organici, din reacție rezultă CO_2 şi H_2O şi se degajă o mare cantitate de energie, sub formă de căldură şi lumină;
- *oxidare incompletă* sau *parțială*, numită de obicei ***oxidare***; din reacție rezultă compuşi organici cu grupe funcționale care conțin oxigen. În funcție de agenții de oxidare folosiți şi de condițiile de reacție, *oxidarea* poate fi: *blândă* sau *energică*.


a.


b.


c.

Fig. 2. 20. Unii alcani sunt folosiți drept combustibili: a. aragaz; b. automobil; c. avion.

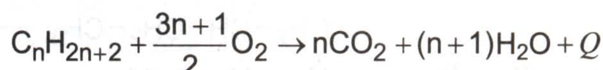
Arderea alcanilor

Arderea este un proces de transformare oxidativă caracteristic tuturor substanțelor chimice.

Arderea substanțelor organice este însoțită de degajarea unei cantități mari de energie: căldură şi lumină.

Prin ardere în oxigen sau aer, orice alcan se transformă în CO_2 şi H_2O.

Ecuația generală a reacției de ardere a alcanilor este:



$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$$

în care *Q* este cantitatea de căldură degajată din reacție.

Degajarea mare de căldură la arderea în aer a alcanilor a determinat utilizarea acestora drept **combustibili** (vezi fig. 2. 20). De exemplu: gazul metan, aragazul (amestec de propan şi butan), butanul sunt folosite pentru încălzirea locuințelor, gazul natural şi aragazul pentru pregătirea hranei, iar benzinele pentru punerea în mişcare a vehiculelor echipate cu motoare cu combustie internă. Lămpile cu gaz lampant au înlocuit flăcările lumânărilor şi opaițelor folosite la iluminatul încăperilor, înainte de descoperirea curentului electric. Gazul metan a fost folosit la începutul secolului trecut pentru iluminatul public. Bucureştiul a fost printre primele oraşe din lume ale căror străzi au fost iluminate de felinare stradale cu gaz.

Căldura de ardere

Căldura de ardere, Q reprezintă căldura degajată la arderea unui mol de substanță şi se măsoară în kJ sau kcal.

Puterea calorică a combustibililor este diferită (vezi fig. 2. 21).

Puterea calorică a unui combustibil este cantitatea de căldură degajată la arderea completă a unei mase de 1kg de combustibil solid sau lichid, sau a unui volum de 1 m^3 de combustibil gazos.



Fig. 2. 21. Puterea calorică a câtorva combustibili.

Exercițiu

1. Scrie ecuația reacției chimice de ardere a metanului. Ştiind că la arderea unui mol de CH_4 se degajă 212 kcal, calculează puterea calorică a metanului.

Rezolvare:



$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$

Puterea calorică a metanului reprezintă cantitatea de căldură degajată la arderea unui volum de 1 m^3 (c.n.) de metan.

Ne reamintim!
1cal = 4,18J

1 m^3 = 1000 L

n = nr. de moli

$n = \frac{1000}{22,4} = 44,64$ moli CH_4.

1 mol CH_4................. 212 kcal

44,64 moli..................... *x* kcal

$x = 44,64 \cdot 212 = 9463,68$ kcal.

$Q = 9463,68$ kcal / m^3.

2. Scrie ecuația reacției chimice de ardere a butanului. Calculează puterea calorică a butanului știind că la arderea unui mol de butan se degajă 2877 kJ.

De regulă, arderea nu se produce în mod spontan; combustibilul trebuie mai întâi încălzit (de exemplu se aprinde cu flacăra unui chibrit sau cu o scânteie electrică).

Oxidarea incompletă (Oxidare) *

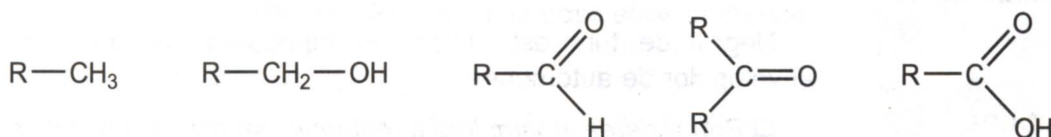
În clasa a IX-a ai învățat că *în reacțiile de oxido-reducere are loc modificarea numărului de oxidare*, N.O. al unor elemente din compușii care reacționează: în *reacțiile de oxidare* N.O. al elementului chimic crește iar în *reacțiile de reducere* N.O scade. Același lucru se întâmplă și în reacțiile de oxidare și de reducere la care participă compuși organici.

În chimia organică se folosește, în plus, ca un criteriu practic de sistematizare a reacțiilor de oxido-reducere, *variația conținutului de oxigen sau de hidrogen* al compușilor organici, în urma reacției chimice.

Reacțiile de oxidare cuprind reacțiile care conduc: la creșterea conținutului de oxigen al unei molecule, la creșterea numărului de legături chimice prin care oxigenul se leagă de carbon, sau la scăderea conținutului de hidrogen al moleculei.

După acest criteriu, compușii organici se aranjează în ordinea:

crește gradul de oxidare al compusului organic



hidrocarburi < compuși hidroxilici < compuși carbonilici < acizi carboxilici

crește numărul de oxidare al atomului de carbon

Alcanii sunt stabili la acțiunea agenților oxidanți. În prezența unor catalizatori, alcanii superiori (parafina) se oxidează (cu sau fără ruperea moleculei) formându-se acizi carboxilici superiori (cu număr mare de atomi de carbon, acizi grași) folosiți la fabricarea săpunurilor; de exemplu:



$R(CH_2)_nCH_3 \longrightarrow R(CH_2)_nCOOH$

alcan superior — acid carboxilic superior

Chimizarea metanului prin oxidare



Fig. 2. 22. Metanul este un component major al atmosferei planetelor Jupiter, Saturn, Uranus şi Neptun. A fost detectat chiar şi în spaţiul interstelar.

Metanul, CH_4, denumit de *Volta* (1770), descoperitorul său, *gaz de baltă*, se formează în natură prin acţiunea anaerobă a unor bacterii asupra resturilor animale şi vegetale de pe fundul lacurilor. Acest proces natural de putrezire este folosit astăzi, în condiţii controlate, pentru a descompune în produse netoxice deşeurile organice din apele reziduale ale marilor oraşe.

Metanul este componentul principal din ***gazele naturale***. Ţara noastră are zăcăminte de gaz metan cu puritate ridicată (98-99%). Astfel, zăcământul de la Sărmăşel conţine gaz metan în proporţie de 99,18%.

Metanul este component al ***gazelor de sondă*** alături de etan, propan, *n*-butan şi izo-butan, precum şi al *gazului de cocserie* (25%). Metan există şi în minele de cărbuni; în concentraţie mare poate forma cu aerul amestecul exploziv denumit *gaz grizu.*

Metanul este folosit în cantităţi mari drept combustibil gazos cu mare putere calorică (vezi reacţia de ardere).

Din metan în urma unor reacţii chimice se pot obţine alte substanţe cu importanţă practică. Reacţiile de oxidare blândă a metanului, în condiţii diferite de lucru, constituie o direcţie de chimizare a metanului (vezi fig. 2. 25).

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

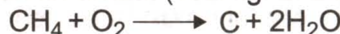
Mod de lucru: Aprinde un bec de gaz (vezi fig. 2. 23) şi reglează admisia aerului astfel încât flacăra să fie colorată în galben, ceea ce demonstrează o ardere incompletă a gazului metan. Cu ajutorul unui cleşte de metal ţine deasupra flăcării o placă albă de faianţă. Repetă experienţa, dar în loc de placă ţine deasupra flăcării un pahar cu gura în jos. Notează observaţiile în caiet.

Observaţii: Placă de faianţă se acoperă de un strat subţire de cărbune (vezi fig. 2. 24). Pe peretele şi pe fundul paharului apar picături de apă. *De ce?*



Fig. 2. 23. Bec de gaz cu reglarea admisiei de aer.

❑ Prin *arderea metanului în aer, în atmosferă săracă în oxigen*, se formează carbon fin divizat (vezi fig. 2. 24) numit *negru de fum* şi apă:

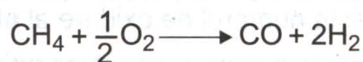


$$CH_4 + O_2 \longrightarrow C + 2H_2O$$

negru de fum

Negrul de fum este folosit la fabricarea vopselelor şi a anvelopelor de automobile.

❑ Prin *arderea incompletă a metanului* se obţine *gazul de sinteză* (un amestec de monoxid de carbon şi hidrogen, în raport molar de 1 : 2):



$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

gaz de sinteză

Gazul de sinteză este folosit în sinteza alcanilor superiori şi a metanolului (alcool metilic). Hidrogenul obţinut poate fi folosit în sinteza amoniacului şi pentru alte scopuri.

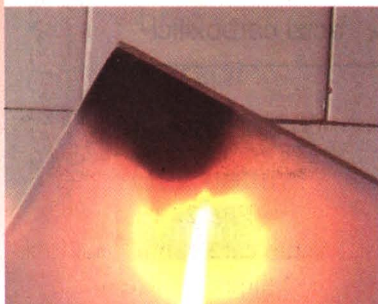
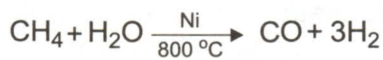


Fig. 2. 24. Ardere incompletă a metanului.

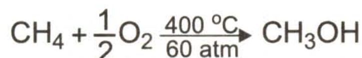
❑ Metanul trecut *împreună cu vapori de apă* peste un catalizator de nichel la circa 800°C suferă o reacţie de oxidare incompletă formând un amesctec de monoxid de carbon şi hidrogen:



$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[800\,^{\circ}C]{Ni} CO + 3H_2$$

gaz de apă

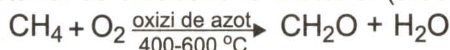
❑ Prin *încălzirea* la 400°C sub o presiune de 60 atm a amestecului de metan şi oxigen se obţine *metanolul* (alcoolul metilic):



$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[60\ atm]{400\,^{\circ}C} CH_3OH$$

metanol (alcool metilic)

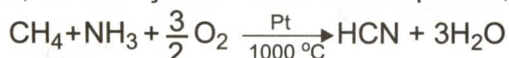
❑ Prin încălzirea la 400-600°C, dar în prezenţa *catalizatorilor* oxizi de azot, metanul se oxidează la *metanal* (aldehidă formică):



$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[400\text{-}600\,^{\circ}C]{oxizi\ de\ azot} CH_2O + H_2O$$

metanal (aldehidă formică)

❑ Metanul se foloseşte la fabricarea *acidului cianhidric*, HCN, utilizat în special în industria polimerilor (pentru obţinerea fibrelor sintetice). Reacţia de *oxidare a metanului în prezenţă de amoniac,* se numeşte *reacţie de amonoxidare* (are loc la temperaturi ridicate, 1000°C şi este catalizată de platină, Pt):



$$CH_4 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[1000\,^{\circ}C]{Pt} HCN + 3H_2O$$

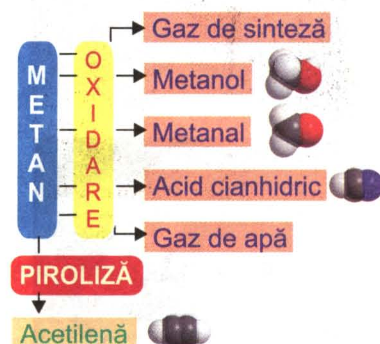


Fig. 2. 25. Chimizarea metanului.

ACŢIUNEA ALCANILOR ASUPRA MEDIULUI ŞI ASUPRA OAMENILOR

Alcanii sunt compuşi organici nepolari şi sunt practic insolubili în apă, dar sunt buni solvenţi pentru alte substanţe organice cu molecule nepolare. Cunoaşterea acestor proprietăţi face posibilă, atât utilizarea alcanilor ca materii prime sau auxiliare în fabricarea unor produse utile, cât şi evaluarea şi reducerea riscurilor în cazul dezastrelor ecologice.

Alcanii superiori în stare solidă, *vaselină* sau *parafină*, care au un grad mare de puritate, se folosesc ca substanţe auxiliare la fabricarea unor produse farmaceutice sau cosmetice comercializate sub formă de cremă. Vaselina are efect emolient şi ajută la menţinerea umidităţii pielii (vezi fig. 2. 26.a).

Benzina este un bun solvent pentru grăsimi. În contact direct cu pielea sau prin inhalarea vaporilor, benzina dizolvă grăsimile de la nivelul membranelor celulelor determinând efecte fiziologice grave: iritaţii, inflamaţii sau chiar arsuri chimice. Din acest motiv se recomandă folosirea mănuşilor de cauciuc chiar şi în cazul alimentării autovehiculelor cu benzină; acest fapt l-aţi putut observa în staţiile de benzină care pun la dispoziţia clienţilor mănuşi de cauciuc de unică folosinţă (vezi fig. 2. 26.b).

Este interzis să se curețe vopseaua de pe mâini direct cu benzină. În acest scop se folosesc diluanţii speciali care nu afectează membrana celulelor. Atunci când materiale textile îmbibate cu benzină sunt folosite la curăţarea vopselei de pe suprafeţele murdare se recomandă purtarea mănuşilor de cauciuc.

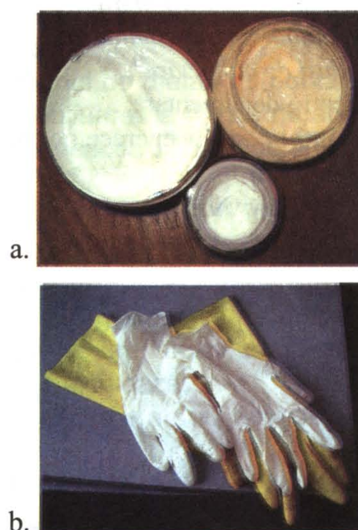


Fig. 2. 26.
a. Creme care conţin vaselină;
b. Mănuşi de cauciuc.



a.



b.

Fig. 2. 27. Deversarea de petrol în ocean:
a. strat de petrol pe suprafața apei;
b. animal afectat de accident.

Deversările de petrol sau de benzină în apele mărilor, oceanelor şi în cele curgătoare provoacă dezastre ecologice (vezi fig. 2. 27). Petrolul şi benzinele plutesc la suprafața apei şi împiedică schimbul de oxigen între apă şi aer ceea ce duce la moartea faunei şi a vegetației subacvatice. La fel de dăunătoare sunt deversările la suprafața solului, deoarece pătrunderea lor în pământ împiedică circulația normală a aerului şi a apei şi distruge structura chimică şi fizică a acestuia afectând dramatic echilibrul ecosistemelor.

Aplicații practice

Metanul are numeroase aplicații practice (vezi fig. 2. 28).

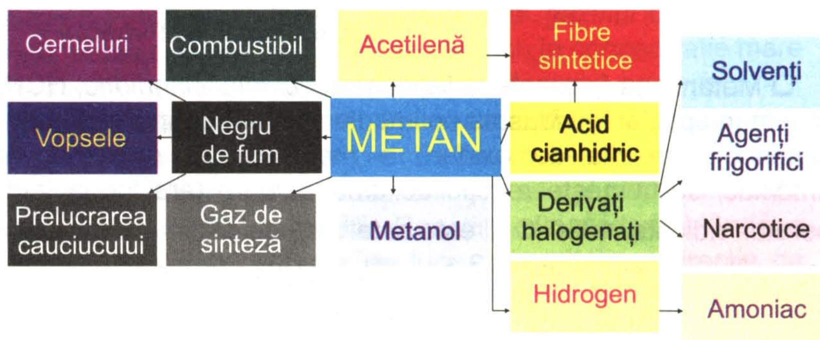


Fig. 2. 28. Câteva direcții de aplicații practice ale metanului.

Concluzii

❑ *Hidrocarburile* sunt compuşi ai carbonului cu hidrogenul; ele pot fi: saturate, nesaturate şi aromatice.

❑ *Alcanii* sunt hidrocarburi saturate cu formula moleculară generală C_nH_{2n+2}.

❑ Primii patru termeni din seria omoloagă a alcanilor au *denumiri* specifice; începând cu cel de al cincilea termen denumirea se face prin adăugarea sufixului ***an*** la cuvântul grecesc corespunzător numărului de atomi de carbon din moleculă.

❑ Molecula metanului are *geometrie* de tetraedru regulat, iar catenele alcanilor au o structură în formă de zig-zag.

În funcție de masa lor molară alcanii pot fi gazoşi, lichizi sau solizi.

❑ Alcanii nu sunt solubili în apă, dar sunt *solubili* în solvenți nepolari.

❑ Alcanii dau *reacții chimice* numai în condiții energice când au loc: rupere de legături C-C (reacțiile de cracare, izomerizare, ardere) şi rupere de legături C-H (reacțiile de substituție, dehidrogenare şi oxidare).

Activitate de tip proiect:

Întocmeşte, împreună cu 2-3 colegi, un referat cu tema: *„Direcții de valorificare a metanului: de la combustibil la produşi de chimizare"*.

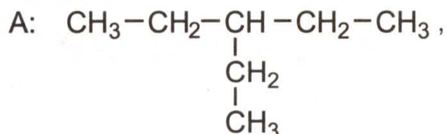
Pentru documentare:
- http:// www.enerece.go.ro/biogaz.html
- http:// www.ch4.com.au/
- http:// www.ch4.org.uk/

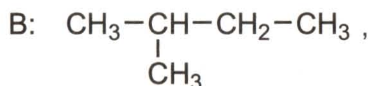
EXERCIȚII ŞI PROBLEME

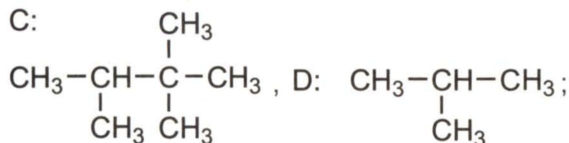
1. Scrie formulele de structură ale următorilor izoalcani:
a) 2,2-dimetilbutan;
b) 3-etil-2-metilpentan;
c) 2,2,3-trimetilhexan.

2. Scrie formulele de structură şi aranjează în ordinea creşterii punctului de fierbere următorii alcani şi izoalcani: etan, izobutan, butan şi metan.

3. a) Denumeşte conform IUPAC următorii izoalcani:







b) Precizează care dintre izoalcanii denumiţi la punctul **a)** sunt omologi şi care sunt izomeri.

4. 2,2 g substanţă organică necunoscută, X, cu masa molară 44 formează prin ardere (analiza elementală) 6,6 g CO_2 şi 3,6 g H_2O. Se cere:

a) determină formulele procentuală, brută şi moleculară ale substanţei X;

b) scrie formula de structură a substanţei X;

c) scrie ecuaţia reacţiei chimice de ardere a substanţei X.

5. Un alcan gazos este supus combustiei. Determină formula moleculară a alcanului gazos ştiind că prin combustia a 1,45 g din alcanul necunoscut s-au degajat 2,24 L CO_2 (măsurat în condiţii normale).

6. Stabileşte formulele moleculare şi denumeşte alcanii care conţin într-o moleculă:

a) 8 atomi de hidrogen;

b) 14 atomi (carbon şi hidrogen);

c) 5 legături C– C.

7. Scrie formulele de structură şi denumeşte:

a) un izomer al hexanului care conţine un atom de carbon cuaternar;

b) un izomer al pentanului care conţine un atom de carbon terţiar;

c) un izomer al pentanului care la monoclorurare fotochimică formează un singur compus.

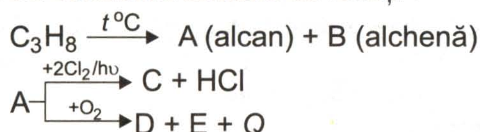
8. Se ard 44,8 cm^3 C_2H_6. Calculează:

a) volumul de aer (cu 20% O_2 în volume), măsurat în condiţii normale, cosumat;

b) numărul de moli de CO_2 degajat;

c) masa de apă obţinută în urma reacţiei de ardere.

9. Se consideră schema de reacţii :



Se cere:

a) scrie şi egalează ecuaţiile reacţiilor chimice din schemă, identifică şi denumeşte substanţele necunoscute: A – E;

b) scrie ecuaţia reacţiei chimice de cracare a unui alcan din care să se obţină propan;

c) calculează compoziţia procentuală a propanului.

10*. Prin clorurarea fotochimică a metanului s-au obţinut patru compuşi organici: A, B, C, D. Ştiind că cei patru compuşi au un conţinut crescător de clor: A<B<C<D şi că ei s-au obţinut în raport molar: 1:2:2:1, se cere:

a) scrie ecuaţiile reacţiilor chimice de obţinere a celor patru compuşi organici: A, B, C, D din metan;

b) calculează volumul de metan introdus, măsurat în condiţii normale, dacă din proces se obţin 30 mmoli HCl.

11*. Metanalul (aldehida formică) se poate obţine prin oxidarea metanului în prezenţa oxizilor de azot. Soluţia de aldehidă formică de concentraţie 40% se numeşte formol şi se foloseşte la conservarea preparatelor anatomice. Se cere:

a) scrie ecuaţia reacţiei chimice de obţinere a aldehidei formice din metan;

b) calculează masa de formol obţinută, dacă s-au supus oxidării 89,6 L CH_4, măsurat în condiţii normale iar oxidarea are loc cu un randament de 80%.

12*. Una din căile de chimizare a metanului este reacţia de amonoxidare.

a) Calculează volumul de metan de puritate 98% necesar pentru obţinerea a 4 moli de acid cianhidric, HCN, dacă reacţia a avut loc cu un randament de 90%;

b) Ce cantitate de metan pur s-ar putea arde folsind acelaşi volum de oxigen ca în reacţia de amonoxidare?

13. Se supun arderii 416 g amestec de metan, etan şi propan, în care cei trei alcani se găsesc în raport molar 1:2:3. Calculează:

a) volumul de aer necesar arderii amestecului;

b) compoziţia în procente masice a amestecului de alcani.

14. Prin clorurarea fotochimică a metanului se obţine un compus care conţine 83,53% Cl. Se cere:

a) determină formula moleculară a compusului clorurat obţinut şi scrie ecuaţia reacţiei chimice corespunzătoare;

b) calculează volumul de clor (c.n.) consumat la clorurarea a 2 moli de metan.

Test 1

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. Alcanii au formula generală ....
(C_nH_{n+2} / C_nH_{2n+2})

2. Alcanul cu formula moleculară C_5H_{12} are .... izomeri. (3 / 5)

3. Omologul superior al etanului este. ....
(propanul / pentanul)

4. Butanul conține în molecula sa .... atomi.
(4 / 14)

1 punct

II. Încercuieşte afirmația corectă.

a) Propanul participă la reacția de izomerizare.

b) Prin cracarea butanului se poate obține propan.

c) La 25°C neopentanul se află în stare gazoasă.

d) La arderea unui mol de propan se degajă 5 moli CO_2.

1 punct

III. a) Scrie ecuația reacției chimice de ardere a metanului. **1 punct**

b) Calculează căldura care se degajă la arderea a 3 moli de metan ştiind că puterea calorică a metanului este 9463,68 kcal / m^3.

1 punct

IV. Un alcan necunoscut, A, conține în procente masice 16,28% H. Se cere:

a) determină formula moleculară a alcanului;

1 punct

b) scrie formulele de structură şi denumeşte izomerii alcanului A. **2 puncte**

V. Triclorometanul, cloroformul, este un anestezic foarte puternic şi totodată un bun solvent folsit în sinteze organice.

a) Scrie ecuația reacției chimice de obținere a cloroformului din metan. **1 punct**

b) Calculează volumul de clor măsurat la 27°C şi 1 atm. necesar clorurării a 3 moli de metan cu obținere de cloroform. **1 punct**

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu.

Test 2 *

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. Prin chimizarea metanului cu vapori de apă pe catalizator de nichel se obține ....
(gazul de sinteză / negru de fum)

2. Prin cracarea .... nu se obține etan.
(propanului / butanului)

3. .... are densitatea față de azot egală cu 1,07. (Metanul / Etanul)

4. Izopentanul conține...... atomi de carboni primari. (2 / 3) **1 punct**

II. Încercuieşte afirmația incorectă.

a) Hexanul prezintă 5 izomeri.

b) Izomerizarea alcanilor este o reacție reversibilă.

c) Prin oxidarea metanului la 400°C şi 60 atm se obține CO şi H_2.

d) Omologul metanului este etanul.

1 punct

III. Negrul de fum se obține printr-o oxidare incompletă a metanului şi este o materie primă importantă în industria vopselelor negre şi a anvelopelor de cauciuc.

a) Scrie ecuația reacției chimice de obținere a negrului de fum din metan. **1 punct**

b) Calculează masa de cărbune fin care se obține prin oxidarea incompletă din 6,72 m^3 metan de puritate 96%. **1 punct**

IV. 9,2 g amestec echimolecular de metan şi etan se supun arderii.

a) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice de ardere ale celor doi alcani. **1 punct**

b) Calculează volumul de aer necesar arderii amestecului. **1 punct**

V. Un volum de 150 m^3 de metan de puritate 98%, măsurat în condiții normale, se supune pirolizei. Ştiind că doar 80% din metan se transformă în acetilenă, iar restul se descompune în elemente, se cere:

a) scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc;

1 punct

b) calculează compoziția procentuală în procente molare a amestecului gazos obținut.

1 punct

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu.

2.2. ALCHENE

DEFINIȚIE, SERIE OMOLOAGĂ, DENUMIRE

Alchenele sunt hidrocarburi aciclice, nesaturate care conțin în molecula lor o dublă legătură între doi atomi de carbon.

Formula generală a alchenelor este C_nH_{2n}.

Dacă se înlocuieşte *n* în formula generală a alchenelor, C_nH_{2n} cu valori întregi şi succesive începând cu 2 se obține ***seria omoloagă*** a alchenelor (*n* = 2,3, 4...); primul termen din serie este etena (vezi fig. 2. 29).

Denumire

Denumirea alchenelor se face prin înlocuirea, în denumirea alcanului, a sufixului ***an*** cu sufixul ***enă***. Câteva exemple sunt date în tabelul 2.3.

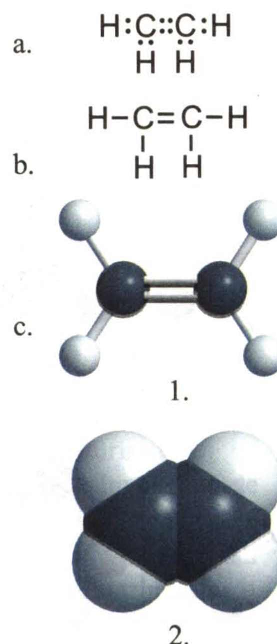


Fig. 2. 29. Modelarea structurii etenei:
a. formula *Lewis*;
b. formula de proiecție;
c. imaginea moleculei:
1. model deschis;
2. model compact.

Tabelul 2.3. Formulele şi denumirile alchenelor cu $C_2 - C_4$.

<table>
<tr><th>n</th><th>Formula moleculară</th><th>Formula de proiecție</th><th>Formula de structură plană</th><th>Denumire</th></tr>
<tr><td>1</td><td>C_2H_4</td><td>H—C=C—H
   I   I
   H   H</td><td>$CH_2=CH_2$</td><td>Etenă</td></tr>
<tr><td>2</td><td>C_3H_6</td><td>   H
         I
H—C=C—C—H
   I   I   I
   H   H   H</td><td>$CH_2=CH-CH_3$</td><td>Propenă</td></tr>
<tr><td>3</td><td>C_4H_8</td><td>   H   H
         I   I
H—C=C—C—C—H
   I   I   I   I
   H   H   H   H</td><td>$CH_2=CH-CH_2-CH_3$</td><td>1-butenă</td></tr>
<tr><td>4</td><td>C_4H_8</td><td>   H   H
   I   I
H—C—C=C—C—H
   I   I   I   I
   H   H   H   H</td><td>$CH_3-CH=CH-CH_3$</td><td>2-butenă</td></tr>
</table>

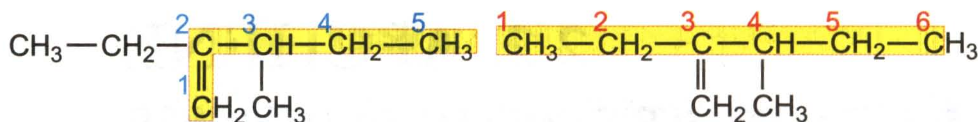
Începând cu cel de al treilea termen al seriei omoloage a alchenelor, în denumire se precizează *poziția dublei legături* (vezi tabelul 2.3).

Exercițiu

Scrie formulele de structură ale următoarelor alchene: 2-pentenă şi 3-hexenă.

Denumirea alchenelor cu catenă ramificată se face după regulile IUPAC, stabilite pentru alcani, la care se mai adaugă următoarele:

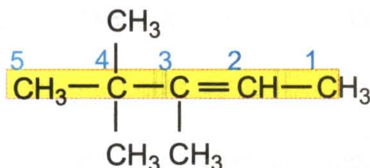
1. ***Catena de bază*** *trebuie să conțină dubla legătură*, chiar dacă există o altă catenă cu mai mulți atomi de carbon, dar în care nu se află dubla legătură; de exemplu:

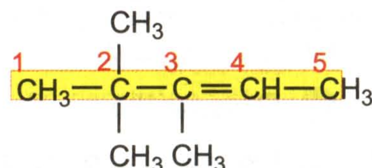


alegere *corectă* deoarece este cea mai lungă catenă în care se află dubla legătură;

alegere *incorectă* deoarece nu conține dubla legătură în catena cea mai lungă.

2. Catena de bază se numerotează astfel încât *un atom de carbon din dubla legătură să primească numărul cel mai mic*:





alegere *corectă* deoarece dubla legătură se află la atomul de carbon cu numărul 2;

alegere *incorectă* deoarece dubla legătură se află la atomul de carbon cu numărul 3.

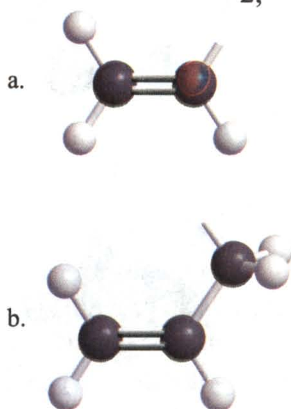


Fig. 2. 30. Imaginea unor radicali (model deschis):
a. etenil (vinil);
b. propenil (alil).

Denumirea radicalilor *derivați de la alchene* se obține folosind sufixul potrivit, conform regulilor stabilite la alcani; sunt şi radicali care au denumiri uzuale, de exemplu (vezi fig. 2. 30):

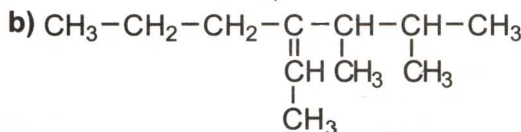
$CH_2=CH-$ etenil (vinil)

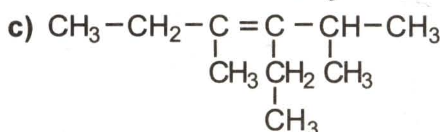
$CH_2=CH-CH_2-$ propenil (alil).

Exerciții

1. Denumeşte, conform IUPAC următoarele alchene cu catenă ramificată:

a) alchenele din exemplele date pentru denumirea alchenelor cu catenă ramificată;

b) 

c) 

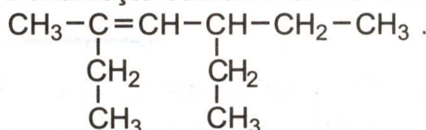
Rezolvare:

a) 2-etil-3-metil-1-pentena şi 3,4,4-trimetil-2-pentena;

b) 4,5-dimetil-3-propil-2-hexenă;

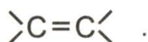
c) 3-etil-2,4-dimetil-3-hexenă.

2. Denumeşte conform IUPAC următoarea alchenă:



STRUCTURA ALCHENELOR

Structura unei alchene se deosebeşte de cea a alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon prin existenţa unei legături covalente duble între doi atomi de carbon,



Pentru cercul de chimie

Cum se formează această legătură dublă? Pentru a răspunde la această întrebare priveşte fig. 2. 31.a. În *starea de valenţă*, dacă se combină 1 orbital de tip *s* cu 2 orbitali de tip *p* se formează *trei orbitali cu aceeaşi geometrie şi energie* (vezi fig. 2. 31.b) şi care se numesc ***orbitali sp²***. Fiecare dintre aceşti orbitali *sp²* este ocupat cu câte un electron. În *starea de valenţă*, atomul de carbon are *trei orbitali de tip sp²* şi un *orbital p* care nu şi-a modificat forma şi energia (fig. 2. 31.b). Orbitalii de tip *sp²* au geometrie plană trigonală (fig. 2. 31.c).

Atomul de carbon aflat în această stare de valenţă *se combină cu alt atom de carbon aflat în aceeaşi **stare de valenţă*** (fig. 2. 31.d). Fiecare atom de carbon participă la formarea *legăturii chimice dintre ei* cu câte *un orbital de tip sp²* şi cu câte *un orbital de tip p*.

Interacţia între cei doi orbitali de tip *p*, orientaţi perpendicular pe planul legăturii (fig. 2. 31.d), determină formarea unei *legături de tip π*. *Prin întrepătrunderea orbitalilor de tip sp² se formează o legătură de tip σ*.

*Astfel, între cei doi atomi de carbon s-a format o **legătură dublă**. Fiecărui atom de carbon participant la legătura dublă îi mai rămân câte doi orbitali de tip sp² prin care să formeze legături simple σ* cu hidrogenul. Compusul care se formează are formula C_2H_4 şi geometria prezentată în fig. 2. 31.e. Un model al compusului cu formula C_2H_4 în care sunt indicate unghiurile dintre legături precum şi lungimea acestora este prezentat în fig. 2. 32.a.

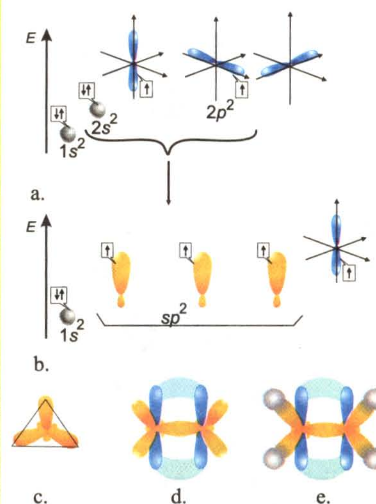


Fig. 2.31. Reprezentarea schematică a formării legăturii duble:
a. structura învelişului de electroni al atomului de C;
b. formarea celor 3 orbitali *sp²*;
c. geometria orbitalilor *sp²*;
d. formarea legăturilor σ şi π între 2 atomi de C;
e. legăturile chimice în molecula de C_2H_4.

Legătura dublă este formată dintr-o legătură σ şi o legătură π. Atomul de carbon implicat într-o dublă legătură formează trei legături σ coplanare cu unghiuri de 120° între ele (fig. 2. 32.a).

Legatura π se găseşte într-un plan situat perpendicular pe planul în care este situată legătura σ, ceea ce produce o împiedicare a rotaţiei libere în jurul dublei legături (fig. 2. 32.b), spre deosebire de cazul legăturii simple C-C în jurul căruia rotaţia este liberă.

Lungimea unei legături duble între doi atomi de carbon este de 1,33 Å.

Legătură π este mai slabă decât legătura σ, ceea ce explică reactivitatea mare a alchenelor.

Alchenele participă la reacţii chimice în care legătura π se scindează şi cei 2 atomi de carbon, rămaşi fiecare cu câte o valenţă liberă, participă la formarea unor noi legături σ, mai stabile (vezi proprietăţile chimice ale alchenelor).

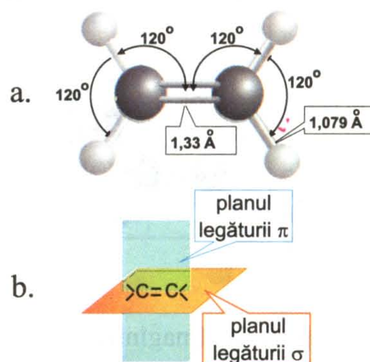
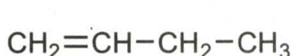


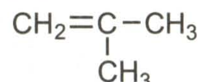
Fig. 2. 32. Structura alchenelor:
a. model structural spaţial deschis al etenei;
b. orientarea în spaţiu a planurilor legăturilor σ şi π în alchene.

IZOMERIA ALCHENELOR

Alchenele cu cel puţin patru atomi de carbon în moleculă dau următoarele tipuri de izomeri:

Izomeri de catenă; de exemplu: butena, C_4H_8 se găseşte sub forma a doi izomeri de catenă:





1-butena (catenă liniară) | 2-metilpropena sau izobutena (catenă ramificată).

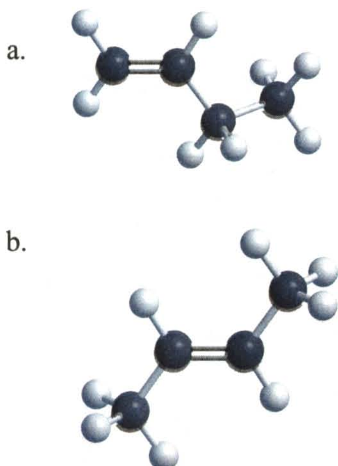
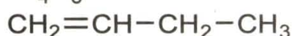


Fig. 2. 33. Imaginea izomerilor de poziţie ai butenei (modele deschise): a. 1-butena; b. 2-butena.

Izomeri de poziţie. Substanţele care au aceeaşi formulă moleculară, dar se deosebesc prin poziţia unei unităţi structurale sau a unei grupe funcţionale sunt izomeri de poziţie.

Izomerii de poziţie ai alchenelor se deosebesc între ei *prin poziţia dublei legături*. De exemplu, alchena cu formula moleculară C_4H_8 are 2 izomeri de poziţie (vezi fig. 2. 33):





1-butena | 2-butena.

Exerciţiu

Scrie formulele de structură ale izomerilor de poziţie şi de catenă ai hidrocarburii cu formula moleculară C_5H_{10}.

Izomeri geometrici *

Orientarea perpendiculară a planului legăturii π pe planul în care este situată legătura σ produce împiedicarea rotaţiei libere în jurul dublei legături şi apariţia *izomeriei geometrice*.

O alchenă cu substituenţi diferiţi la fiecare dintre cei doi atomi de carbon participanţi la dubla legătură are ***izomeri geometrici****.*

Când la cei doi atomi de carbon participanţi la dubla legătură există aceeaşi pereche de doi substituenţi, diferiţi între ei, alchena are *doi izomeri geometrici* care se numesc: ***cis*** şi respectiv ***trans***.

De exemplu, în cazul 2–butenei, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$, fiecare atom de carbon participant la dubla legătură are câte doi substituenţi diferiţi: un atom de hidrogen şi un radical metil (fig. 2. 34). 2–butena este o alchenă disubstituită simetric şi are 2 izomeri geometrici.

Cei doi izomeri se denumesc în funcţie de orientarea substituenţilor identici: *cis* când sunt de aceeaşi parte şi *trans* când se găsesc de părţi opuse ale planului dublei legături (fig. 2. 34):

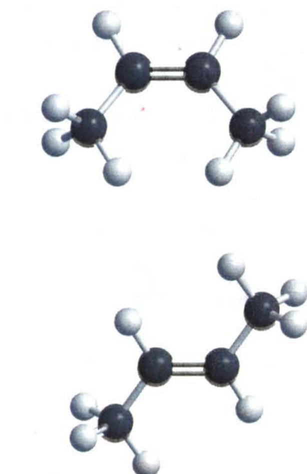
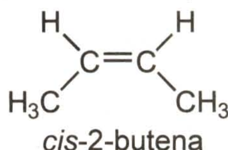
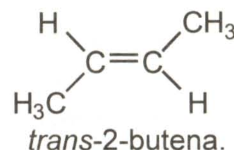


Fig. 2. 34. Imaginile moleculelor izomerilor geometrici ai 2-butenei: a. *cis*-2-butena; b. *trans*-2-butena.



cis-2-butena



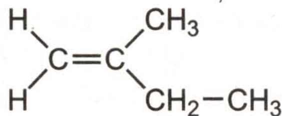
trans-2-butena.

Exerciţii

1. Precizează care dintre alchenele următoare prezintă izomerie geometrică: **a)** 1–butena; **b)** 3–hexena.

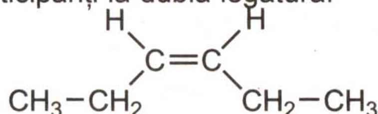
Rezolvare

a) 1–butena, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$, are la unul dintre atomii de carbon participanți la dubla legătură cei doi substituenți identici, şi anume doi atomi de hidrogen:



1–butena nu are izomeri geometrici.

b) 3–hexena, $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$, are câte doi substituenți diferiți la fiecare din cei doi atomi de carbon participanți la dubla legătură:



3–hexena are doi izomeri geometrici: *cis* şi *trans*.

2. Modelează formulele de structură ale celor doi izomeri geometrici ai 3–hexenei.

PROPRIETĂȚI FIZICE

Alchenele nu se deosebesc prea mult de alcani în privința proprietăților fizice.

Stare de agregare

Primii termeni C_2 – C_4 (etena, propena şi cele 4 butene izomere) sunt gaze, următorii (până la C_{18}) sunt lichide, iar alchenele superioare sunt solide (vezi fig. 2. 35).

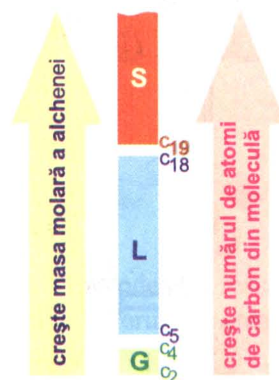


Fig. 2. 35. Dependența stării de agregare a alchenei de numărul de atomi de carbon din moleculă

Puncte de fierbere (p.f.) şi de topire (p.t.)

Analizează datele din tabelul 2.4. şi apoi compară-le cu cele din fig. 2. 10. Ce concluzii tragi?

Temperaturile sau punctele de fierbere şi de topire cresc odată cu creşterea masei molare a alchenei şi sunt puțin mai coborâte decât ale alcanilor care au acelaşi număr de atomi de carbon.

Tabelul 2.4. Punctele de fierbere şi de topire ale alchenelor $C_2 - C_5$.

Alchena	p.f.°C	p.t.°C
etena	-103,9	-165,5
propena	-47,7	-185,2
1-butena	-6,5	-190
cis-2-butena	+3,7	-139,8
trans-2-butena	+0,96	-105,8
izobutena	-6,6	-140,7
1-pentena	+30,1	-165,2

Densitate

Alchenele au densitățile mai mari decât ale alcanilor corespunzători.

Solubilitate

Alchenele sunt insolubile în apă, dar se dizolvă în solvenți organici (cloroform, benzen, alcani).

În general, izomerii *trans* au puncte de topire mai înalte şi solubilități mai scăzute decât izomerii *cis*.

Punctul de fierbere şi densitatea sunt mai înalte la izomerul *cis* decât la *trans* (vezi tabelul 2.4).

PROPRIETĂȚI CHIMICE

Ai învățat că legătura dublă este formată dintr-o legătură σ şi o legătură π. Legătura π este mai slabă decât legătura σ ceea ce explică reactivitatea mare a alchenelor şi tendința lor de a participa la reacții care au loc, fie cu scindarea legăturii π, fie cu ruperea totală a dublei legături.

Proprietățile chimice ale alchenelor sunt rezumate în fig. 2. 36.

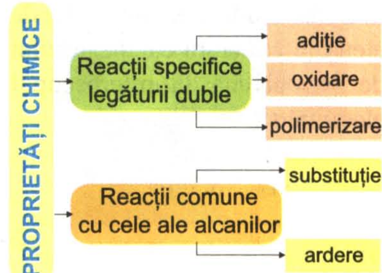
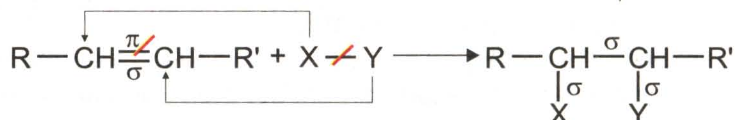


Fig. 2. 36. Proprietăți chimice ale alchenelor.

Reacția de adiție

Reacțiile caracteristice alchenelor sunt reacțiile de adiție la legătura dublă, $>C=C<$. În aceste reacții se scindează numai legătura π şi se formează câte o nouă legătură σ, la fiecare atom de carbon participant la legătura dublă. Au loc reacții de tipul:



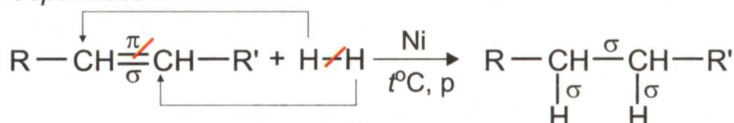
în care cu R şi R' s-au notat radicalii alchil (R poate fi identic sau diferit de R').

În urma reacției de adiție se obține o moleculă cu structură spațială, în care valențele fiecărui atom de carbon sunt orientate după vârfurile unui tetraedru regulat.

Adiția hidrogenului

Reacția de adiție a hidrogenului la alchene (*reacția de **hidrogenare***) are loc în prezență de catalizatori metale fin divizate: Ni, Pt, Pd (la temperaturi cuprinse între 80 – 180°C şi presiuni de până la 200 atm).

În urma *reacției de hidrogenare a alchenelor se obțin alcanii corespunzători:*



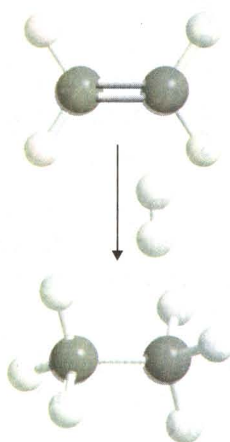


Fig. 2. 37. Modelarea reacției de adiție a hidrogenului la etenă.

De exemplu, prin reacția de adiție a hidrogenului la etenă se formează etan (fig. 2. 37): $CH_2=CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3-CH_3$

Reacția de hidrogenare a alchenelor are loc în *sistem heterogen* deoarece în condițiile de lucru: hidrogenul este în stare gazoasă, alchenele pot fi gaze sau sub formă de soluție, produşii de reacție (alcanii) sunt în stare fluidă, iar catalizatorul este solid (vezi fig. 2. 38).

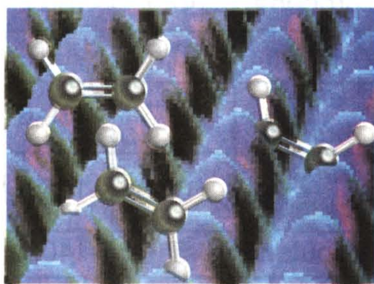
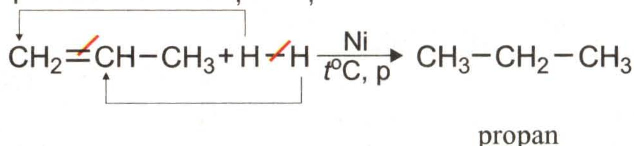


Fig. 2. 38. Modelarea catalizei eterogne de adiție a hidrogenului la etenă: modelarea moleculei de etenă în structura catalizatorului de Ni, privită la microscopul electronic.

Exerciții

1. Scrie ecuația reacției de adiție a hidrogenului la propenă. Denumeşte produsul de reacție obținut.

Rezolvare:

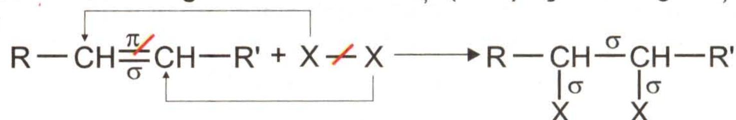


propan

2. Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție a hidrogenului la: **a)** 1-butenă; **a)** 2-butenă. Denumeşte produşii de reacție obținuți.

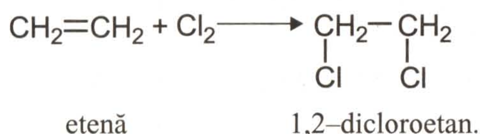
Adiția halogenilor

Prin adiția halogenilor, X_2 (X_2 = Cl_2, Br_2, I_2) la legătura dublă (*reacția de **halogenare***) se obțin *compuşi dihalogenați* în care cei doi atomi de halogen sunt învecinați (*compuşi dihalogenați vicinali*):



derivat dihalogenat vicinal

De exemplu, ecuația reacției de adiție a clorului la etenă este (vezi fig. 2. 39):



$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{Cl}{CH_2}-\underset{Cl}{CH_2}$$

etenă 1,2–dicloroetan.

Numele de *olefine*, care a fost dat alchenelor, se datorează proprietății lor de a se transforma prin halogenare în compuşi saturați cu aspect uleios.

Exercițiu

Scrie ecuația reacției de adiție a Cl_2 la propenă. Denumeşte produsul de reacție obținut.

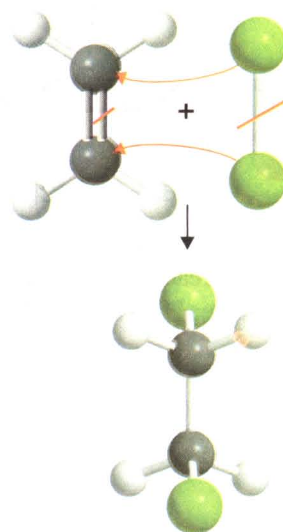


Fig. 2. 39. Modelarea reacției de adiție a clorului la etenă.

Cel mai uşor se adiționează clorul, apoi bromul şi cel mai greu iodul (vezi fig. 2. 40.).

Reacția de halogenare a alchenelor are loc, de regulă, într-un solvent inert (tetraclorură de carbon, CCl_4, diclorometan, CH_2Cl_2, sulfură de carbon, CS_2). Adiția de clor şi de brom este instantanee şi cantitativă şi se foloseşte pentru recunoaşterea (identificarea) alchenelor şi pentru determinarea lor cantitativă.



Fig. 2. 40. Reactivitatea halogenilor în reacțiile de adiție la alchene.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

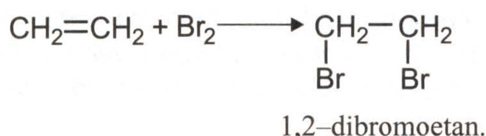
Experiența se execută sub nișă, de către profesor!

Mod de lucru. Se prepară etenă prin deshidratarea etanolului (alcoolului etilic) folosind montajul din fig. 2. 41. Se introduc în balon 5 mL alcool etilic și câteva bucăți de porțelan (se poate folosi un balon *Wurtz*). Cu ajutorul pâlniei picurătoare se adaugă, în picături mici, 15 mL de acid sulfuric concentrat. Încălzirea balonului se face cu atenție și cât mai uniform. La temperatura de aproximativ 170°C începe degajarea etenei și se oprește încălzirea.

Etena este barbotată într-o soluție de Br_2 în CCl_4 de culoare brun-roșcată. Ce observi?

Observație: în soluția din vasul de prindere barbotează un gaz care decolorează soluția de brom în tetraclorură de carbon (vezi fig. 2. 41.). *De ce?*

Etena reacționează cu bromul conform ecuației reacției chimice:



$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH_2}$$

1,2–dibromoetan.

Bromul din soluția de brom se consumă în urma reacției cu etena şi soluția devine incoloră.

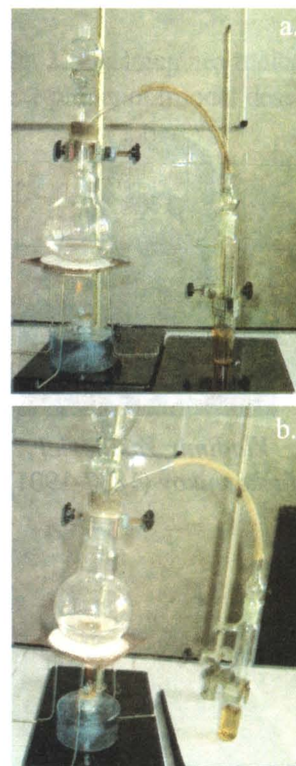


Fig. 2. 41. Decolorarea de către etenă a soluției de Br_2 / CCl_4.
a. înaintea de producerea reacției
b. după producerea reacției

Exercițiu

Scrie ecuația reacției de adiție a Br_2 la propenă.
Denumeşte produsul de reacție obținut.

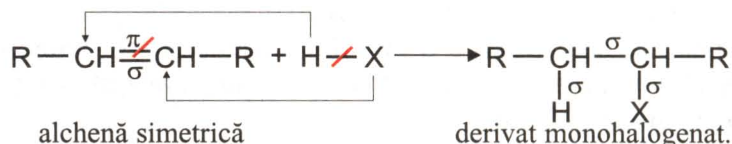


Fig. 2. 42. Reactivitatea hidracizilor în reacțiile de adiție la alchene: HI>HBr>HCl.

Adiția hidracizilor

Hidracizii, HX (HX = HCl, HBr, HI) se adiționează la alchene formându-se *derivați monohalogenați saturați.*

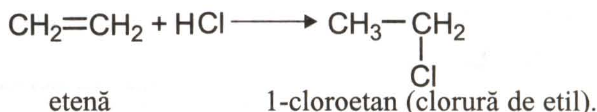
Adiția hidracizilor la alchenele simetrice



$$R-CH=CH-R + H-X \longrightarrow R-CH(H)-CH(X)-R$$

alchenă simetrică — derivat monohalogenat.

De exemplu:



$$CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2Cl$$

etenă — 1-cloroetan (clorură de etil).

Clorura de etil, cunoscută sub numele de *kelen*, este unul dintre primele anestezice locale folosite în medicină.

Cel mai uşor se adiționează acidul iodhidric, apoi acidul bromhidric şi cel mai greu acidul clorhidric (vezi fig. 2. 42.).

Adiția hidracizilor la alchenele nesimetrice

În cazul alchenelor nesimetrice, de exemplu propena, deşi există *două posibilități de adiție* a atomilor hidracidului, se formează întotdeauna un singur izomer (vezi fig. 2. 43).

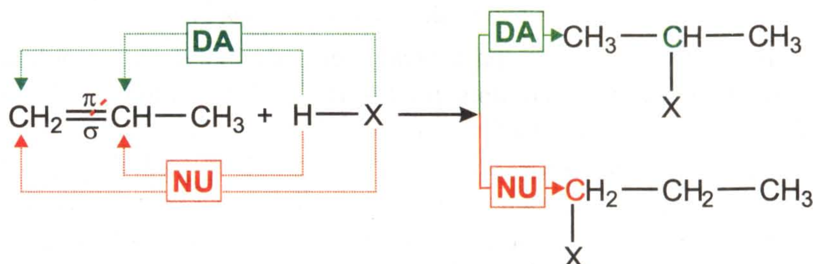


Fig. 2. 43. Posibilitatea de adiție a hidracizilor la propenă.

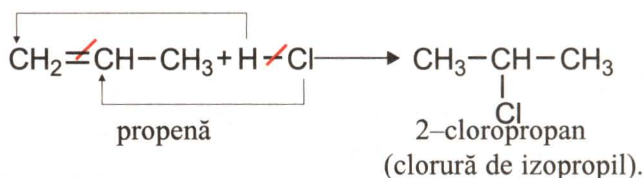


Vladimir Vasilievici Markovnikov (1837-1901).

În anul 1870, chimistul rus *V.V. Markovnikov* a stabilit regula care îi poartă numele, cu ajutorul căreia se poate prevedea modul în care se face adiția hidracizilor la alchene nesimetrice. Ea se poate enunța şi astfel:

Atomul de hidrogen din molecula hidracidului se fixează la atomul de carbon (participant la dubla legătură), care are cel mai mare număr de atomi de hidrogen, iar halogenul la atomul de carbon al dublei legaturi care are număr mai mic de atomi de hidrogen.

Ecuația reacției chimice de adiție a acidului clorhidric la propenă este:



$$CH_2=CH-CH_3 + H-Cl \longrightarrow CH_3-CH(Cl)-CH_3$$

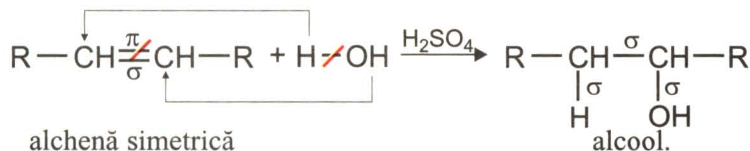
propenă — 2–cloropropan (clorură de izopropil).

Exercițiu

Scrie ecuația reacției chimice de adiție a acidului bromhidric, HBr, la 1-butenă. Denumeşte produsul de reacție obținut.

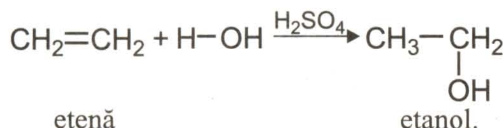
Adiția apei

Adiția apei la alchene are loc în prezența acidului sulfuric concentrat şi conduce la obținerea de *alcooli*:



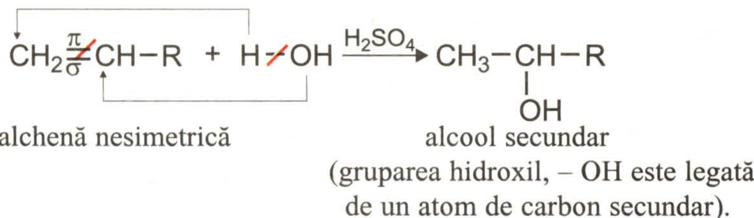
alchenă simetrică alcool.

De exemplu, prin adiția apei la etenă se obține etanol:



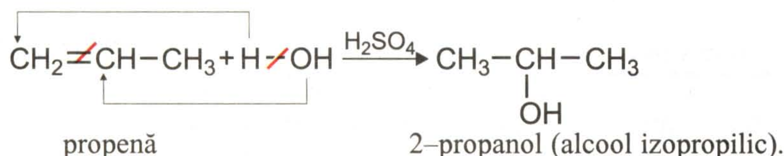
etenă etanol.

Adiția apei la alchenele nesimetrice se face conform regulii lui *Markovnikov*:



alchenă nesimetrică alcool secundar (gruparea hidroxil, – OH este legată de un atom de carbon secundar).

De exemplu, prin adiția apei la propenă se obține 2-propanol (fig. 2. 44):



propenă 2–propanol (alcool izopropilic).

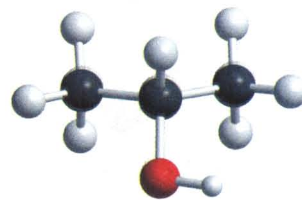


Fig. 2. 44. Imaginea moleculei de 2-propanol (model deschis).

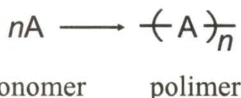
REACȚIA DE POLIMERIZARE

Procesul în care mai multe molecule ale unui compus, monomer (sau mer), se leagă între ele, formând o macromoleculă (polimer), este numit ***polimerizare****.*

Denumirea de *polimerizare* vine de la cuvintele greceşti *poly* = numeros şi *meros* = parte.

Numărul de molecule de monomer care formează polimerul se numeşte *grad de polimerizare, n.*

De exemplu prin polimerizarea a *n* molecule de monomer A se obține polimerul A_n:



$$nA \longrightarrow -(A)_n-$$

monomer polimer

Gradul de polimerizare, *n* şi masa molară, *M* care caracterizează un polimer sunt valori medii (uneori notate $\bar{n}$ şi $\bar{M}$).

Alchenele au capacitatea de a se uni între ele pentru a forma molecule compuse din unități identice care se repetă de zeci, sute sau mii de ori, numite *macromolecule.*

Polimerizarea alchenelor este o *reacție de* ***poliadiție*** care are loc cu ruperea legăturii π din fiecare moleculă de alchenă (monomer) şi formarea de noi legături, σ, carbon-carbon.

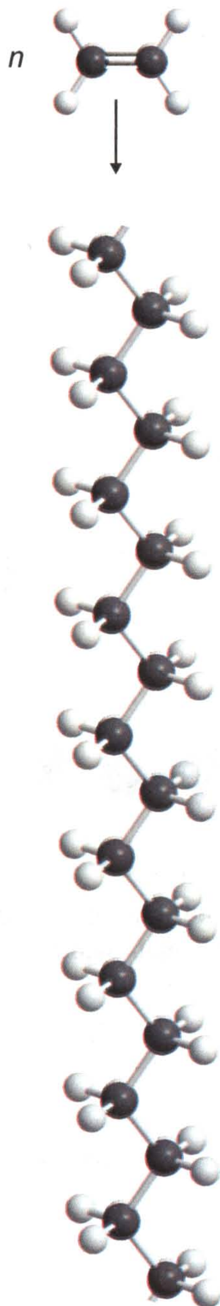
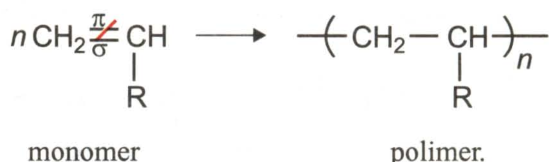


Fig. 2. 45. Modelarea reacției de polimerizare a etenei.

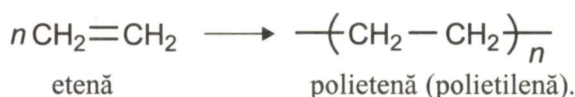
Ecuația generală a reacției chimice de polimerizare a unei alchene este:



$$n\,CH_2 \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow -\!\!\left(CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\right)\!\!-_n$$

monomer polimer.

De exemplu, prin polimerizarea etenei se obține polietena (*polietilena*) (fig. 2. 45):



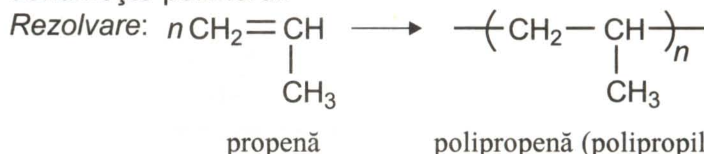
$$n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow -\!\!\left(CH_2-CH_2\right)\!\!-_n$$

etenă polietenă (polietilenă).

Exerciții

1. Scrie ecuația reacției chimice de polimerizare a propenei şi denumeşte polimerul.

Rezolvare:

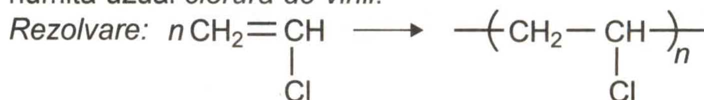


$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow -\!\!\left(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\right)\!\!-_n$$

propenă polipropenă (polipropilenă).

2. Scrie ecuația reacției chimice de polimerizare a cloroetenei, numită uzual *clorură de vinil*.

Rezolvare:



$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow -\!\!\left(CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\right)\!\!-_n$$

Problemă

Prin polimerizarea a 2 kg de etenă se obține polietena cu masa molară 42000 g / mol. Ştiind că doar 80% din etena introdusă polimerizează se cere:

a) scrie ecuația reacției chimice care are loc;

b) calculează gradul de polimerizare al polietenei;

c) calculează masa de polietenă obținută.

Rezolvare:

a) Verifică răspunsul cu reacția scrisă mai sus.

b) $n = \dfrac{M_{polimer}}{M_{monomer}} = \dfrac{42000}{28} = 1500$.

c) Într-o reacție de polimerizare ce are loc cu un randament de 100%, se poate considera că masa de monomer este egală cu masa de polimer obținută.

$m_{monomer} = m_{polimer}$, deci $\dfrac{80}{100} \cdot 2 = 1{,}6$ kg etenă polimerizează şi se obțin 1,6 kg polietenă.

Reacții de oxidare *

Alchenele se oxidează mai uşor decât alcanii: reacții de oxidare a alchenelor au loc sub acțiunea agenților oxidanți.

Reacțiile de oxidare a alchenelor decurg în mod diferit şi conduc la compuşi diferiți, în funcție de agentul oxidant folosit şi de condițiile de lucru.

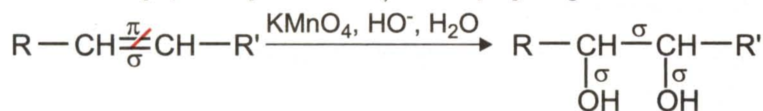
Oxidarea blândă

Reacția de oxidare a alchenelor cu *soluție apoasă neutră* sau *slab bazică* de *permanganat de potasiu* (reactiv *Bayer*) este numită ***oxidare blândă***.

Sub acțiunea agentului oxidant *se rupe numai legătura* π din legătura dublă şi se formează ***dioli***: compuşi care conțin două grupări hidroxil, – OH la cei doi atomi de carbon vecini (*dioli vicinali*).

În această reacție are loc ruperea legăturii π, ca şi în cazul unei reacții de adiție şi se obține un compus saturat stabil.

■ *Ecuația generală a reacției chimice de oxidare blândă a alchenelor* poate fi scrisă *în mod simplificat* punând în evidență doar reactivii şi produşii de reacție compuşi organici:

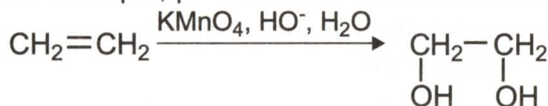


$$R-CH \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} CH-R' \xrightarrow{KMnO_4,\ HO^-,\ H_2O} R-\underset{OH}{\underset{|\sigma}{CH}} \overset{\sigma}{-} \underset{OH}{\underset{|\sigma}{CH}}-R'$$

alchenă — diol vicinal

R şi R' pot fi radicali alchil identici sau diferiți.

De exemplu, prin oxidarea blândă a etenei se obține etandiol:



$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{KMnO_4,\ HO^-,\ H_2O} \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

etenă — 1,2–etandiol (glicol).

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ.

Experiența se execută sub nișă, de către profesor!

Mod de lucru. Se prepară etenă ca în experimentului descris la pag. 41. Etena se barbotează într-un vas în care se află 20 mL soluție violetă de $KMnO_4$ 0,5% şi 5 mL soluție de Na_2CO_3 5%. Ce observi?

Observații: se observă decolorarea soluției de $KMnO_4$ şi apariția unui precipitat brun (fig. 2. 46). *De ce?*

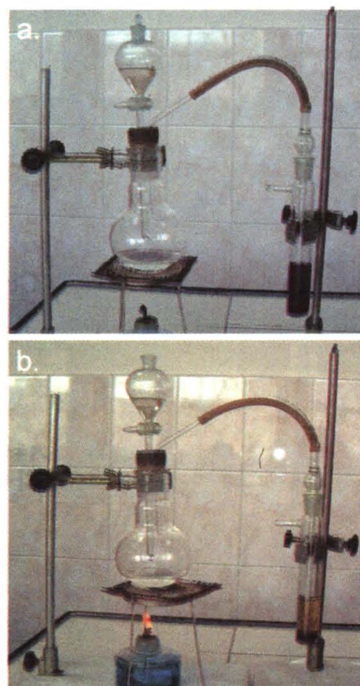
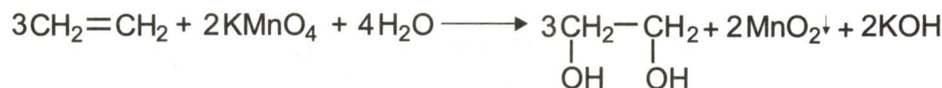


Fig. 2. 46. Reacția etenei cu $KMnO_4$ în mediu neutru sau bazic:
a. înainte de producerea reacției;
b. după producerea reacției.

Etena reacționează cu soluția de $KMnO_4$ conform ecuației reacției chimice:



$$3CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

■ *Ecuațiile reacțiilor chimice de oxidare a alchenelor* se pot scrie şi *complet*, cu evidențierea tuturor reactivilor şi a produşilor de reacție şi precizarea coeficienților stoechiometrici.

Pentru *a calcula coeficienții în ecuațiile reacțiilor chimice de oxidare* a compuşilor organici se foloseşte procedeul învățat în clasa a IX–a la capitolul *echilibre cu transfer de electroni*.

Pentru ***stabilirea numerelor de oxidare ale atomilor de carbon din compuşii organici*** se foloseşte următoarea regulă empirică:

Fiecare atom de carbon dintr-un compus organic, împreună cu substituenții lui (exclusiv alți atomi de carbon) este considerat o entitate în care suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor elementelor componente este 0.

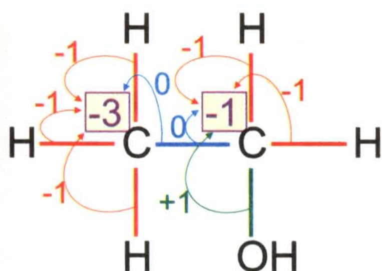


Fig. 2. 47. Calcularea N.O. al atomului de C.

Sau se poate proceda astfel:

- pentru fiecare legătură C–H, i se atribuie carbonului N.O. = -1;
- pentru fiecare legătură C – C i se atribuie carbonului N. O. = 0;
- pentru fiecare legătură C – heteroatom i se atribuie carbonului N. O. = +1.

Pentru cercul de chimie

Exerciţiu

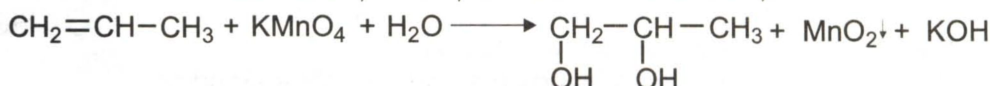
Calculează N.O. pentru fiecare din atomii de C din molecula etanolului (vezi fig. 2. 47).

Rezolvare:

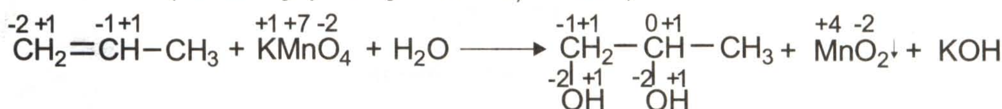
C legat numai de atomi de H şi de alt atom de C are N.O. = -3, celălalt atom de C, legat în plus de un atom de O din grupa –OH, are NO = -1.

Pentru a stabili coeficienţii stoechiometrici se parcurg următoarele etape:

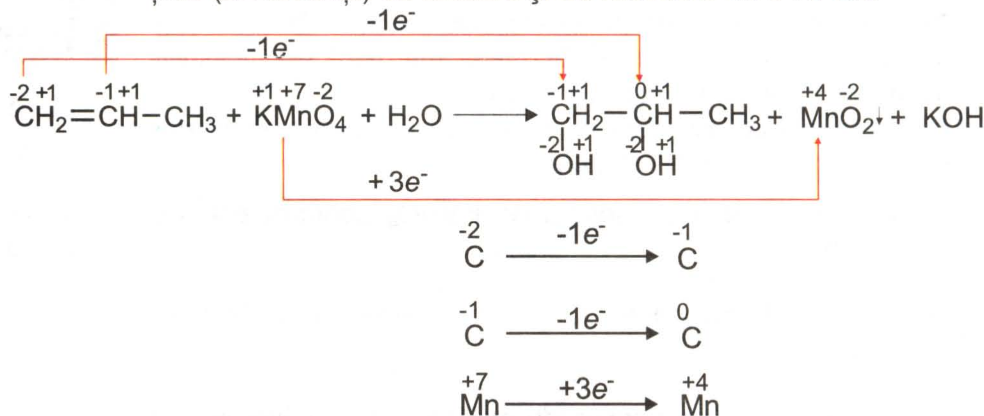
1. Scrii ecuaţia reacţiei redox fără coeficienţi:



2. Stabileşti N.O. pentru fiecare atom din fiecare compus (reactivi şi produşi de reacţie redox):

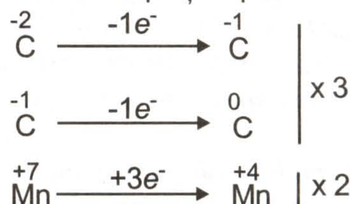


3. Identifici atomii care îşi modifică N.O. şi scrii procesele parţiale (semireacţii) de oxidare şi de reducere care au loc:



4. Echilibrezi semireacţiile scrise în etapa 3 ţinând seama de:

- legea conservării masei şi a sarcinii electrice şi de faptul că numărul electronilor cedaţi în procesul de oxidare trebuie să fie egal cu cel al electronilor acceptaţi în procesul de reducere:



5. Scrii coeficienţii astfel determinaţi pentru cele două semireacţii drept coeficienţi ai speciilor oxidante şi reducătoare participante la reacţia redox:



$$3CH_2{=}CH{-}CH_3 + 2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 3\underset{OH}{CH_2}{-}\underset{OH}{CH}{-}CH_3 + 2MnO_2\downarrow + KOH$$

6. Calculezi coeficienții celorlalte specii chimice participante la reacție pe baza legii conservării masei:



$$3CH_2{=}CH{-}CH_3 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3\underset{OH}{CH_2}{-}\underset{OH}{CH}{-}CH_3 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

Problemă

O cantitate de 0,15 moli de propenă se oxidează cu o soluție apoasă de $KMnO_4$ de concentrație 0,5 *M*. Calculeaza volumul soluției apoase de $KMnO_4$ consumat şi masa de diol obținută.

Oxidarea energică

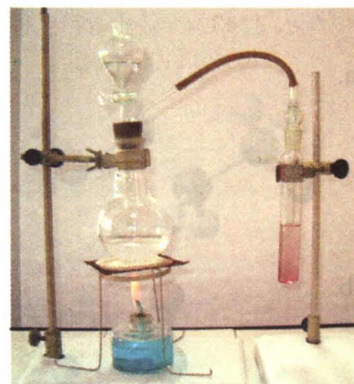
ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Experiența se execută sub nișă, de către profesor!

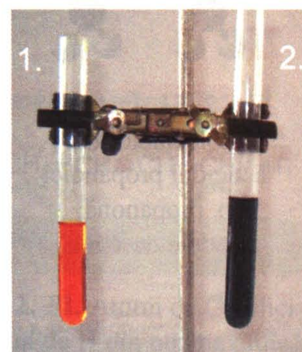
Mod de lucru. Se prepară etenă ca în experimentului descris la pag. 41. Etena se barbotează într-un vas în care se află 20 mL soluție violetă de $KMnO_4$ 0,5% și 5 mL soluție de H_2SO_4 20%. Ce observi?

Repetă experiența, dar în vas pune 20mL soluție portocalie de $K_2Cr_2O_7$ 0,5% și 5mL de H_2SO_4 20%. Ce observi?

Observații: se observă decolorarea soluției de $KMnO_4$ (fig. 2. 48.a) și schimbarea culorii soluției de $K_2Cr_2O_7$ (fig. 2. 48. b). *De ce?*



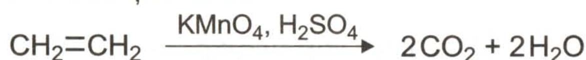
a.



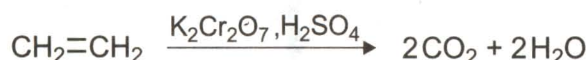
b.

Fig. 2. 48.
Reacția etenei în mediu acid:
a. cu soluție de $KMnO_4$;
b. cu soluție de $K_2Cr_2O_7$:
1. soluție de $K_2Cr_2O_7$;
2. soluție care conține Cr^{3+}; (după oxidarea etenei).

Etena a reacționat cu soluțiile de agenți oxidanți în mediu acid conform reacțiilor chimice:



$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2SO_4} 2CO_2 + 2H_2O$$



$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4} 2CO_2 + 2H_2O$$

Oxidarea energică a alchenelor se face cu $K_2Cr_2O_7$ în prezența de H_2SO_4 sau cu $KMnO_4$ în prezența de H_2SO_4.

Se produce *ruperea legăturii duble* C = C și se formează *amestecuri de diferiți produşi de oxidare, în funcție de structura inițială a alchenei*. Astfel:

- când atomul de carbon implicat în dubla legătură conține hidrogen, se formează un *acid carboxilic*, R – COOH (fig. 2. 49);
- când atomul de carbon implicat în dubla legătură este la capătul catenei, deci are doi atomi de hidrogen (=CH_2) radicalul se oxidează până la CO_2 și H_2O;
- când atomul de carbon implicat în dubla legătură nu conține hidrogen se formează un compus carbonilic, o cetonă, R – CO – R (fig. 2. 50).

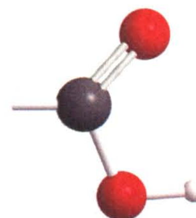
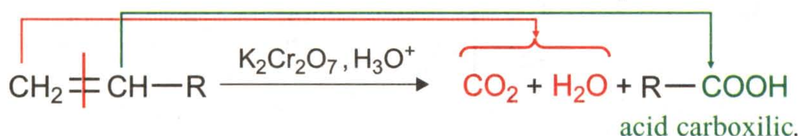


Fig. 2. 49. Imaginea grupei funcționale –COOH.

Exemple:



$$CH_2{=}CH{-}R \xrightarrow{K_2Cr_2O_7,\ H_3O^+} CO_2 + H_2O + R{-}COOH$$

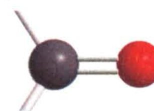
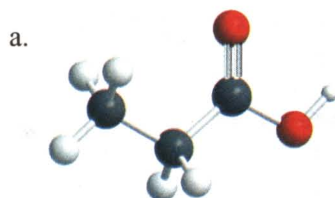


Fig. 2. 50. Imaginea grupei funcționale carbonil >C=O.

a.



b.

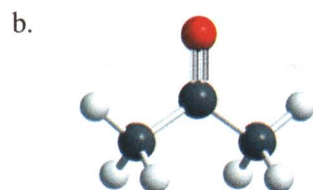
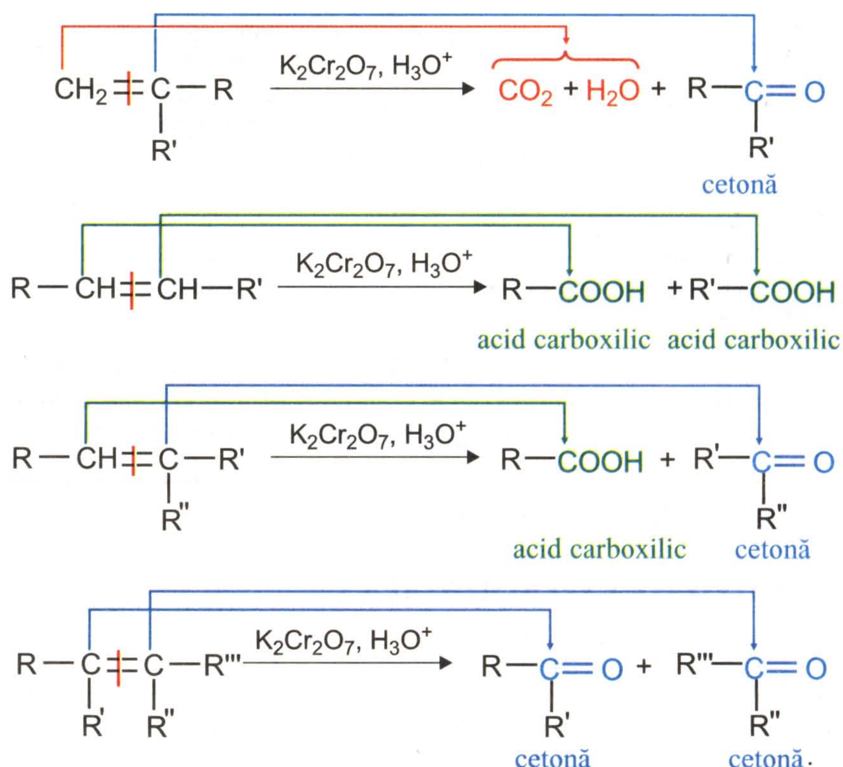


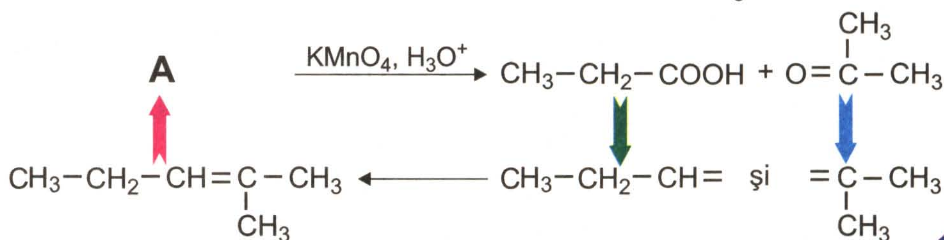
Fig. 2. 51. Imaginea moleculelor de:
a. acidul propanoic;
b. propanonă;
(modele deschise).



Exerciţiu

Denumeşte alchena care prin oxidare cu $KMnO_4$ în prezenţa de H_2SO_4 concentrat formează acid propanoic, CH_3-CH_2-COOH şi propanonă, $O=C(CH_3)-CH_3$ (vezi fig. 2. 51).

Rezolvare:

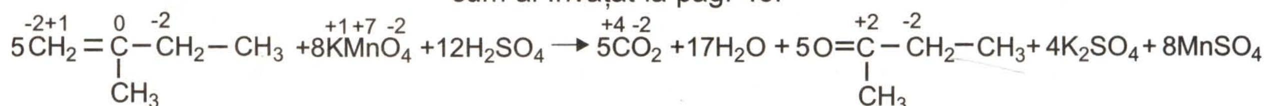


Problemă

O cantitate de 0,2 moli de 2-metil-1-butenă se oxidează cu o soluţie 0,4 *M* de $KMnO_4$ în mediu de H_2SO_4. Calculează volumul de soluţie de $KMnO_4$ consumat în reacţie.

Rezolvare:

Scrii ecuaţia reacţiei de oxidare şi stabileşti coeficienţii, aşa cum ai învăţat la pag. 46:



$$5\overset{-2\,+1}{CH_2}=\overset{0}{C}(CH_3)-\overset{-2}{CH_2}-CH_3 + 8K\overset{+1\,+7\,-2}{MnO_4} + 12H_2SO_4 \rightarrow 5\overset{+4\,-2}{CO_2} + 17H_2O + 5O=\overset{+2}{C}(CH_3)-\overset{-2}{CH_2}-CH_3 + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4$$



$$\overset{-2}{C} \xrightarrow{-6e^-} \overset{+4}{C}, \quad \overset{0}{C} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+2}{C} \quad \Big| \times 5 \qquad \overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+5e^-} \overset{+2}{Mn} \quad \Big| \times 8$$

Calculezi, pe baza ecuației reacției chimice, numărul de moli de $KMnO_4$ care se consumă în reacția de oxidare:

5 moli 2-metil-1-butenă......................8 moli $KMnO_4$

0,2 moli propenă.................................x moli $KMnO_4$

x = 0,32 moli $KMnO_4$.

Volumul de soluție apoasă de $KMnO_4$ 0,4 *M*, se calculează astfel:

1000 mL soluție $KMnO_4$ 0,4 *M*.....................0,4 moli $KMnO_4$

V mL soluție $KMnO_4$ 0,4 *M*.........................0,32 moli $KMnO_4$

V = 800 mL soluție $KMnO_4$ 0,4 *M*.

OXIDAREA COMPLETĂ (ARDEREA)

Alchenele ard în oxigen sau în aer. Ele se oxidează complet până la dioxid de carbon şi apă, eliberând o cantitate de energie, Q. Ecuația generală a reacției de ardere a alchenelor este:



$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + nH_2O + Q.$$

Exercițiu

Scrie ecuația reacției chimice de ardere a etenei în oxigen.

Rezolvare:



$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + Q.$$

Alchenele nu se folosesc drept combustibili deoarece la temperatura de ardere pot avea loc reacții de polimerizare. Din acelaşi motiv trebuie evitată prezența alchenelor în benzină.

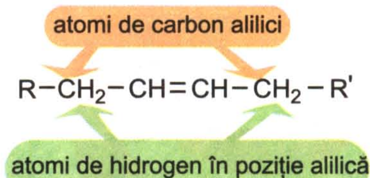


Fig. 2. 52. Atomi de C alilici şi atomi de H din poziția alilică.

REACȚIA DE SUBSTITUȚIE

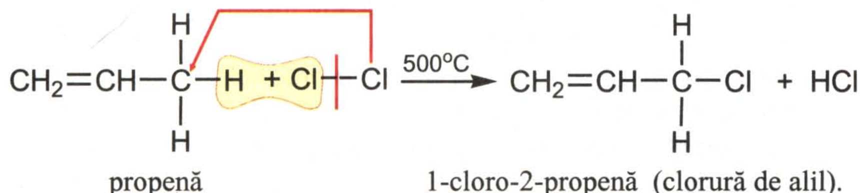
Reacția de halogenarea în poziția alilică

Reacțiile de substituție nu sunt caracteristice alchenelor, ci hidrocarburilor saturate.

Totuşi, la temperatură ridicată are loc substituția anumitor atomi de hidrogen (mai reactivi) din catena saturată a alchenelor cu atomi de clor sau de brom.

Atomii de hidrogen de la atomul de carbon legat de un atom de carbon implicat într-o dublă legatură, adică din *poziția **alilică*** (*vecină dublei legături*) sunt mai reactivi decât atomii de hidrogen de la ceilalți atomi de carbon din catena unei alchene (vezi fig. 2. 52).

Prin tratarea unor alchene inferioare, cu clor sau brom, la temperaturi ridicate (500-600°C), are loc substituția atomului de hidrogen aflat in poziția *alilică*. Se formează un compus *monohalogenat nesaturat*. De exemplu clorurarea propenei la 500°C (vezi fig. 2. 53):



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}H + Cl{-}Cl \xrightarrow{500^oC} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl + HCl$$

propenă 1-cloro-2-propenă (clorură de alil).

Clorura de alil este folosită pentru obținerea industrială a glicerinei.

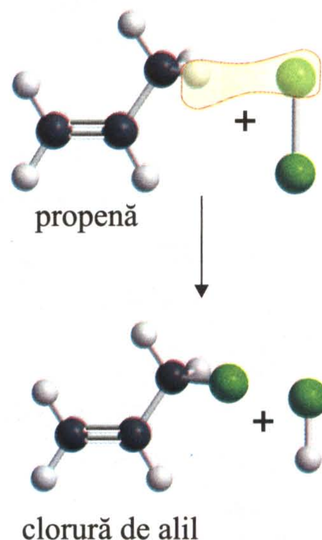


Fig. 2. 53. Modelarea reacției de clorurare a propenei în poziția alilică.

Exercițiu

Scrie ecuația reacției chimice care are loc între 1-butenă și clor la 500^{0}C.



Fig. 2. 55. Fructele și legumele se coc mai repede (coacere forțată) în prezența etenei.

IMPORTANȚA PRACTICĂ A ALCHENELOR

Alchenele cu cele mai multe direcții de valorificare practică sunt etena (vezi exemple în fig. 2. 54) și propena. Ele sunt folosite ca:

- materii prime pentru obținerea altor compuși chimici: etanol, propanol, etilenglicol (folosit ca antigel), glicerina, (folosită în industria farmaceutică și cosmetică), solvenți și acid acetic;
- stimulatori ai proceselor vegetative: etena accelerează încolțirea semințelor, precum și înflorirea și coacerea fructelor și a legumelor (vezi fig. 2. 55);
- monomeri pentru obținerea de mase plastice; etena și propena sunt *monomeri* pentru obținerea polietenei respectiv a polipropenei (vezi lecția „Mase plastice").

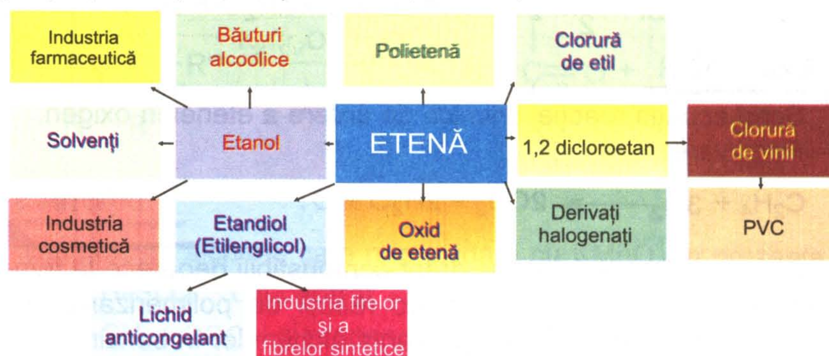


Fig. 2. 54. Direcții de valorificare practică a etenei.

MASE PLASTICE

Materialele plastice *sunt produse tehnologice de sinteză în compoziția cărora intră un compus macromolecular sintetic și alte substanțe (plastifianți, coloranți, antioxidanți) adăugate pentru a le conferi proprietăți superioare.*

Compușii macromoleculari, (***mase plastice***) înlocuiesc metalele, lemnul, pielea, în fabricarea unor articole tehnice, ambalaje, îmbrăcăminte etc., dar în egală măsură ei pot fi considerați *materiale noi* cu proprietăți superioare compușilor naturali, cu largă utilizare, atât în industrie cât și în viața de zi cu zi.

În raport cu materialele pe bază de produse din natură, masele plastice au atât avantaje cât și dezavantaje, sub aspectul funcționalității lor (vezi fig. 2. 56).

Dezavantajul lor major este că nu sunt biodegradabile. Din acest motiv obiectele din materiale plastice folosite trebuie să fie colectate separat și distruse sau reciclate industrial.

La folosirea unui polimer trebuie luată în considerare *corelația proprietăți – utilizare*. Astfel, o anumită proprietate poate deveni avantaj sau dezavantaj. De exemplu, calitatea de izolant termic este un avantaj dacă polimerul se folosește la confecționarea de tâmplărie tip termopan, dar este un dezavantaj în cazul vaselor de bucătărie cu interiorul acoperit cu polimeri, unde transferul termic reprezintă o condiție a utilizării.

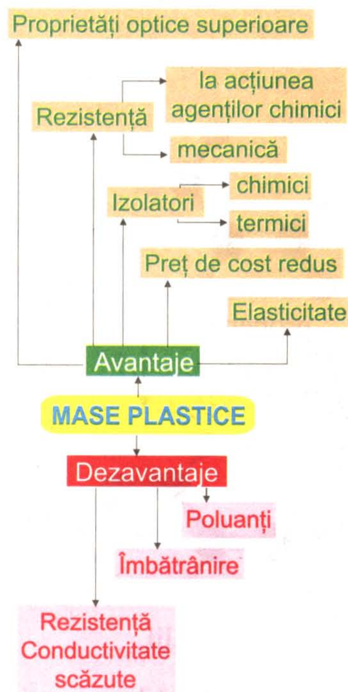


Fig. 2. 56. Câteva avantaje și dezavantaje ale maselor plastice.

CLASIFICAREA MASELOR PLASTICE

❑ După *comportarea la deformare*, masele plastice pot fi:
- plastomeri - pot suferi deformații permanente;
- elastomeri - pot fi deformați numai temporar, dată fiind marea lor elasticitate.

❑ După *comportarea la încălzire*, se cunosc mase plastice:
- termoplaste – se înmoaie la încălzire şi se întăresc la răcire;
- termorigide – se prelucrează numai la rece, deoarece nu se topesc la încălzire (vezi fig. 2. 57).

În tabelul 2.5 sunt înscrişi câțiva *monomeri vinilici*, (etena şi principipalii monomeri derivați din ea) şi *polimerii* proveniți din aceştia.



Fig. 2. 57. Clasificarea maselor plastice.

Tabelul 2.5. Principalii polimeri vinilici.

Monomer		Polimer	
Formulă	**Denumire**	**Formulă**	**Denumire**
$CH_2=CH_2$	etenă	$-(CH_2-CH_2)_n-$	polietenă
$CH_2=CH-CH_3$	propenă	$-(CH_2-CH(CH_3))_n-$	polipropenă
$CH_2=CH-C_6H_5$	stiren	$-(CH_2-CH(C_6H_5))_n-$	polistiren
$CH_2=CH-Cl$	clorură de vinil	$-(CH_2-CH(Cl))_n-$	policlorură de vinil (PVC)
$CF_2=CF_2$	tetrafluoroetena	$-(CF_2-CF_2)_n-$	politetrafluoroetena (teflon)

APLICAȚII PRACTICE

■ **Polietena** este produsul de polimerizare a etenei, în care gradul de polimerizare variază între limite foarte mari (18000 – 800000). În funcție de presiune (5-1500 atm) şi de celelalte condiții de fabricație, se obține *polietenă cu grade diferite de polimerizare* şi deci cu *proprietăți diferite*.

Cu cât presiunea de polimerizare este mai mare, cu atât densitatea şi elasticitatea polimerului sunt mai mici, în schimb rezistența sa la agenți chimici creşte. Cele mai ultilizate tipuri de polietenă sunt cele de presiune ridicată şi cele de presiune joasă.

Polietena se utilizează la: izolarea conductorilor şi cablurilor electrice; fabricarea de tuburi, ambalaje şi obiecte de uz caznic; protejarea suprafețelor împotriva coroziunii; ambalaje pentru produse alimentare şi farmaceutice (vezi fig. 2. 58.a). .

■ **Polipropena** are proprietăți şi utilizari asemănătoare cu polietena; în plus, ea *poate fi trasă în fire*.

Din polipropenă se pot obține folii, cutii, flacoane, seringi. Polipropena este recomandată pentru articole care vin în contact cu alcoolul etilic concentrat (vezi fig. 2. 58.b).

■ **Polistirenul** este un polimer cu proprietăți dielectrice foarte bune, stabil la acțiunea diverşilor agenți chimici. *Se utilizează* la obținerea polistirenului expandat (vezi fig. 2. 58.c) şi a unei largi

a.



b.

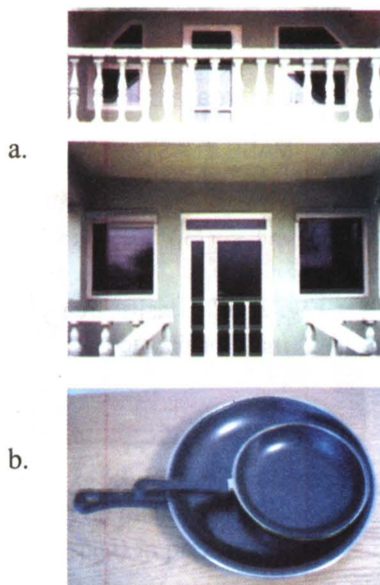


c.



Fig. 2. 58. Obiecte din:
a. polietenă;
b. polipropenă;
c. polistiren.

a.



b.

Fig. 2. 59. Obiecte din:
a. policlorură de vinil;
b. teflon.

game de articole de uz casnic sau de interes sanitar şi igienic. *Polistirenul expandat* este obţinut prin tratarea perlelor de polistiren cu *n*-butan sub presiune, urmată de încălzirea lor, când are loc *expandarea* (creşte diametrul perlelor şi acestea se sudează între ele). Produsul rezultat sub formă de blocuri este mai uşor decât pluta, fiind folosit la ambalaje pentru piese casabile sau deformabile şi ca material izolator termic şi fonic.

■ **Policlorura de vinil (PVC)** este utilizată pentru obţinerea de tuburi şi ţevi, precum şi a unor foi cu sau fără suport textil (*linoleum*). Articolele din policlorură de vinil *rezistă la acţiunea diverşilor agenţi chimici şi atomsferici, dar nu sunt rezistente la încălzire*. O *utilizare* importantă a articolelor din policlorură de vinil se datorează caracterului său de izolant termic şi electric. Tâmplăria termopan este confecţionată din policlorură de vinil (vezi fig. 2. 59.a).

■ **Politetrafluoroetena (teflonul)** este un foarte bun izolator electric. Se foloseşte în industria chimică şi aeronautică, sub formă de piese sau straturi izolatoare, care funcţionează în medii corosive sau la temperaturi ridicate (vezi fig. 2. 59.b).

Teflonul este inert la acţiunea agenţilor chimici, chiar la temperatură ridicată şi nu este inflamabil. Aceste proprietăţi au fost valorificate practic şi prin fabricarea vaselor de bucătărie care au partea interioară acoperită cu un strat subţire de teflon.

Teme care pot fi dezvoltate în realizarea de referate:

1. Poli(2-metil-propena) cunoscută şi ca poli(izo-butenă) este componentul principal al produselor utilizate la *depoluarea deversărilor de fracţiuni petroliere în apele marine*. Acest polimer se îmbibă cu fracţiuni petroliere, conducând la o masă vâscoasă, ce pluteşte la suprafaţă apei un timp îndelungat, putând fi uşor îndepărtată. Avantajul metodei constă în aceea că polimerul poate fi regenerat, iar fracţiunile petroliere înglobate pot fi recuperate prin distilarea acestora din amestecul rezultat la depoluare.

3. Conductivitatea termică a unor polimeri este de cel puţin 200 de ori mai mică decât a oţelului. Aplicaţii practice.

4. Poluarea cu mase plastice uzate şi deşeuri. Măsuri de luptă împotriva acestui tip de poluare, pe plan local (şcoală, localitate, locuinţă).

Concluzii

❑ Alchenele sunt hidrocarburi nesaturate care conţin o legătură covalentă dublă $>C=C<$ şi au formula moleculară C_nH_{2n} ($n > 2$).

❑ Denumirea alchenelor se face prin înlocuirea sufixului ***an*** cu ***enă*** în numele alcanului corespunzător.

❑ Alchenele au izomerie de catenă ($n \geq 4$), de poziţie ($n \geq 3$) şi geometrică ($n \geq 4$).

❑ Alchenele au proprietăţi fizice asemănătoare alcanilor cu acelaşi număr de atomi de carbon.

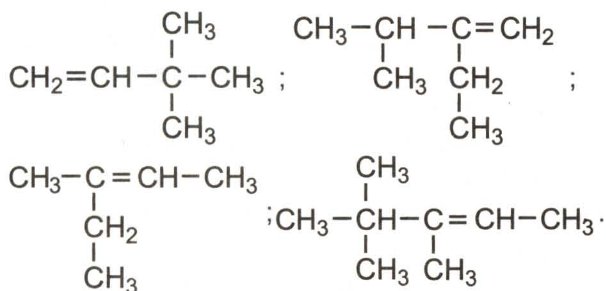
❑ Alchenele participă la reacţii de adiţie, oxidare, polimerizare (specifice sistemelor nesaturate) precum şi la reacţia de substituţie în poziţia alilică.

❑ Etena şi propena au o mare importanţă practică, fiind materii prime pentru sinteza altor compuşi organici, deosebit de folosiţi în viaţa de zi cu zi.

❑ Masele plastice stau la baza unor obiecte folosite în toate domeniile de activitate. Deşeurile trebuie colectate şi distruse sau reciclate.

EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. a) Denumește conform IUPAC următoarele alchene:



b*) Precizează care dintre alchenele de la punctul **a)** prezintă izomerie geometrică.

2. Scrie formulele de structură ale următoarelor alchene:

a) 3–metil–2–pentenă;

b) 2,2–dimetil–3–hexenă;

c) 3–etil–1–pentenă;

d) 2,3–dimetil–2–pentenă.

Precizează care dintre alchenele de mai sus sunt izomere între ele și calculează compoziția procentuală a acestor alchene.

3*. Scrie formulele de structură ale următoarelor alchene și denumește-le conform IUPAC. Precizează care dintre ele prezintă izomerie geometrică.

a) 4–etil–3–metil-2–pentenă;

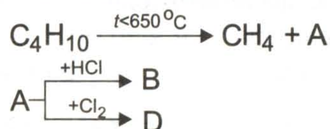
b) 3–etil–3–butenă;

c) 2–etil–1-butenă.

4. Se dau următoarele formule moleculare: C_3H_8; C_4H_8 ; C_6H_{14} ; C_5H_{10}.

Precizează care dintre aceste formule moleculare corespund unor alchene și scrie formulele de structură ale izomerilor alchenelor respective.

5. Se consideră schema de reacții:



Se cere:

a) scrie ecuațiile reacțiilor chimice din schemă. Identifică și denumește substanțele necunoscute: A – C;

b) calculează masa de compus C obținut, știind că s-au supus cracării 67,2 cm^3 de C_4H_{10} și că doar 30% din alchena A (obținută cantitativ în procesul de cracare) participă la reacția cu clorul.

6. O alchenă necunoscută, A, conține 6 atomi în moleculă. Se cere:

a) determină formula moleculară a alchenei necunoscute, A;

b) scrie formula de structură a omologului superior al alchenei A;

c) scrie ecuația reacției chimice de polimerizare a omologului alchenei A.

7. Într-un vas cu soluție de brom de concentrație 2% s-au barbotat 6,72 cm^3 amestec de etan și etenă și s-a constatat o creștere a masei vasului cu 2,8 mg. Se cere:

a) calculează compoziția amestecului de hidrocarburi în % molare;

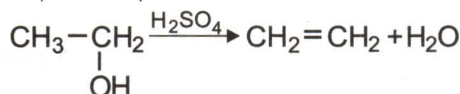
b) calculează masa de soluție de brom care a fost decolorată de amestecul de hidrocarburi.

8. 1,05 g de alchenă necunoscută adiționează 560 cm^3 de H_2.

a) Determină formula moleculară a alchenei necunoscute și scrie formula ei de structură.

b) Calculează masa de alcan obținută dacă reacția are loc cu un randament de 60%.

9. O metodă de obținere a etenei în laborator se bazează pe deshidratarea alcoolului etilic. Ecuației reacției chimice este:



$$CH_3-CH_2(OH) \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

a) Calculează volumul de etenă care se poate obține din 400 mL de alcool etilic de concentrație 96% și având densitatea 0,8 g/mL.

b) Întreaga cantitate de etenă obținută la punctul **a)** se arde. Se cere:

1) calculează volumul de aer necesar arderii;

2) calculează compoziția procentuală, în procente molare, a amestecului gazos obținut (apa este în stare de vapori).

10*. Un volum de 134,4 cm^3 (măsurat în condiții normale) de amestec de etenă și propenă, aflate în raport molar 1:2, este trecut într-un vas care conține soluție bazică de $KMnO_4$ 0,02 *M*. Se cere:

a) scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc;

b) calculează volumul soluției de $KMnO_4$ necesar oxidării amestecului de alchene;

c) calculează masa de precipitat brun depus, considerând că întregul volum de alchene a fost oxidat.

11*. Scrie formulele de structură ale alchenelor care prin oxidare cu $KMnO_4$ în prezență de H_2SO_4 formează:

a) acid acetic ($CH_3 – COOH$), CO_2 și H_2O;

b) acetonă ($CH_3 – CO – CH_3$) și acid propanoic ($CH_3 – CH_2 – COOH$).

Test 1

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. Alchenele au formula generală .... (C_nH_{n+2} / C_nH_{2n})

2. Hexena prezintă .... izomeri de poziție. (3 / 4)

3. În reacțiile de adiție se scindează legături .... (σ / π)

4. Propena ...... solubilă în apă.(este / nu este)

1 punct

II. a) Scrie formulele de structură ale alchenelor izomere cu formula moleculară C_4H_8 şi denumeşte-le.

1 punct

b) Scrie ecuația reacției chimice de adiție a apei la alchena C_4H_8, care conține un atom de carbon cuaternar.

1 punct

III. Kelenul (clorura de etil) este utilizat în diverse sinteze organice şi ca anestezic slab în stomatologie.

a) Scrie ecuația reacției chimice prin care se obține clorura de etil din etenă.

1 punct

b) Calculează volumul de etenă de puritate 80% necesar obținerii a 90,3 kg de kelen, ştiind că randamentul reacției este de 70%.

2 puncte

IV. În urma reacție de polimerizare a etenei s-au obținut 150 t polimer. Cunoscând că masa molară a polimerului este 39200 g/mol şi că 15% din etena introdusă nu polimerizează, se cere:

a) scrie ecuația reacției chimice de polimerizare a etenei;

1 punct

b) calculează gradul de polimerizare al polietenei şi masa de etenă supusă polimerizării.

2 puncte

Timp de lucru: 50 minute.

1 punct din oficiu.

Test 2 *

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. 2–pentena .... izomerie geometrică. (prezintă / nu prezintă)

2. La oxidarea cu soluție bazică de $KMnO_4$ se rup legături .... (σ / π)

3. Alchena care prin oxidare energică formează numai acid acetic, $CH_3 - COOH$, este .... (2–butena / propena)

4. Reacția comună a alchenelor cu alcanii este .... (adiția / substituția)

1 punct

II. Încercuieşte afirmația incorectă.

a) Alchenele participă la reacții de adiție.

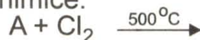
b) *Cis*–2–butena are punctul de fiebere mai mare decât *trans*–2–butena .

c) Prin arderea a 2 moli de etenă se obțin 4 moli de CO_2.

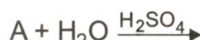
d) Pentena este omologul superior al etenei.

1 punct

III. O alchenă, A, are densitatea în raport cu aerul 1,453. Determină alchena A, şi completează următoarele ecuații ale reacțiilor chimice:

A + Cl_2 

A 

A + H_2O 

2 puncte

IV. 89,6 cm^3 amestec de etenă şi propenă se barbotează într-un vas cu apă de brom. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc. Calculează compoziția amestecului de alchene, în procente molare, ştiind că s-au obținut 188 mg de 1,2–dibromoetan.

2 puncte

V. Într-o soluție acidulată de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație 0,1*M* se introduc 1,4 g de pentenă, C_5H_{10}. Ştiind că în reacția care are loc se consumă 200 mL soluție de $K_2Cr_2O_7$, se cere:

a) scrie formula de structură a pentenei care a fost supusă oxidării;

2 puncte

b) scrie ecuația reacției chimice de oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ în prezență de H_2SO_4 a pentenei determinate la punctul **a)**.

1 punct

Timp de lucru: 50 minute.

1 punct din oficiu.

2.3. ALCHINE

DEFINIȚIE, DENUMIRE, SERIE OMOLOAGĂ

Alchinele sunt hidrocarburi aciclice nesaturate care conțin în moleculele lor o triplă legătură între doi atomi de carbon.

Alchinele au formulă generală: $C_n H_{2n-2}$, ($n \geq 2$).

Denumire

Denumirea alchinelor se face prin înlocuirea sufixului ***an*** cu ***ină*** în numele alcanului corespunzător. Câteva exemple sunt date în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Formulele și denumirile alchinelor $C_2 - C_4$.

<table>
<tr><th>n</th><th>Formula moleculară</th><th>Formula de proiecție</th><th>Formula restrânsă de structură plană</th><th>Denumire</th></tr>
<tr><td>1</td><td>C_2H_2</td><td>H−C≡C−H</td><td>HC≡CH</td><td>Etină</td></tr>
<tr><td>2</td><td>C_3H_4</td><td>H
I
H−C≡C−C−H
I
H</td><td>$CH≡C-CH_3$</td><td>Propină</td></tr>
<tr><td>3</td><td>C_4H_6</td><td>H H
I I
H−C≡C−C−C−H
I I
H H</td><td>$CH≡C-CH_2-CH_3$</td><td>1-butină</td></tr>
<tr><td>4</td><td>C_4H_6</td><td>H H
I I
H−C−C≡C−C−H
I I
H H</td><td>$CH_3-C≡C-CH_3$</td><td>2-butină</td></tr>
</table>

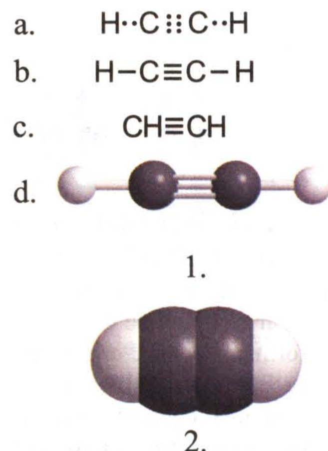


Fig. 2. 60. Formule de structură pentru etină (acetilenă):
a. formula *Lewis;*
b. de proiecție;
c. formulă restrânsă de structură plană;
d. imaginea moleculei:
1. model spațial;
2. model compact.

Alchinele se mai numesc și *acetilene* de la denumirea uzuală de *acetilenă*, C_2H_2 a primului termen din seria alchinelor (vezi fig. 2. 60).

Dacă în formula generală a alchinelor, C_nH_{2n-2}, se înlocuiește n cu valori întregi și succesive, începând cu 2, se obține ***seria omoloagă*** a alchinelor.

Începând cu cel de al treilea termen al seriei omoloage a alchinelor, în denumire se precizează ***poziția*** *triplei legături*. Din acest punct de vedere alchinele pot fi:

- cu triplă legătură la capătul catenei (alchină marginală);
- cu tripla legătură în interiorul catenei (alchină internă).

Denumirea radicalilor monovalenți proveniți de la alchine se face prin înlocuirea sufixului ***ină*** cu ***inil*** (alch*ină* → alch*inil*); de exemplu (vezi fig. 2. 61): radicalul HC≡C− se numește etinil, iar radicalul $HC≡C-CH_2-$ se numește 2-propinil (sau *propargil*).

Denumirea alchinelor cu ***catenă ramificată*** se face după reguli asemănătoare cu cele stabilite de IUPAC pentru denumirea alchenelor cu catenă ramificată și învățate la capitolul *Alchene*.

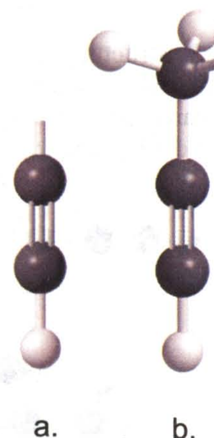
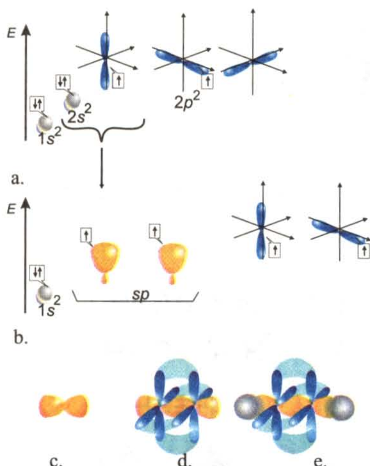


Fig. 2. 61. Imaginea a doi radicali alchinil:
a. etinil; b. 2-propinil.



c. d. e.

Fig. 2. 62. Reprezentarea formării legăturii triple:
a. structura învelişului de electroni al atomului de C;
b. formarea celor 2 orbitali *sp*;
c. geometria orbitalilor *sp*;
d. formarea legăturii σ şi a celor 2 legături π, între 2 atomi de C;
e. legăturile chimice în molecula de C_2H_2.

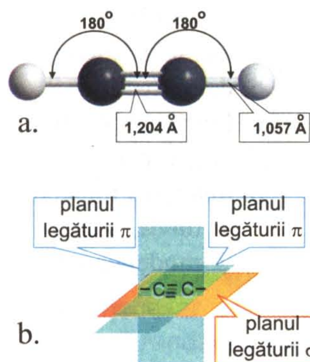


Fig. 2. 63. Structura alchinelor:
a. model deshis al etinei;
b. orientarea în spaţiu a legăturilor π din legătura triplă.

a.

b.

Fig. 2. 64. Imaginile moleculelor de:
a. propină; b. 1-hexină.

STRUCTURA ALCHINELOR

Structura unei alchine se deosebeşte de structura alcanului corespunzător (care are acelaşi număr de atomi de carbon), prin prezenţa unei legături covalente triple între doi atomi de carbon –C≡C– .

Pentru cercul de chimie

Cum se formează această legătură triplă? Pentru a răspunde la această întrebare priveşte fig. 2. 62.a. În starea de valenţă, dacă *se combină* 1 orbital de tip *s* cu 1 orbital de tip *p* se formează 2 *orbitali* cu aceeaşi *geometrie şi energie* (v. fig. 2. 62.b) şi care se numesc ***orbitali sp***. Fiecare dintre aceşti orbitali *sp* este ocupat cu câte un electron. Geometria orbitalilor *sp* este una coaxială (digonală) vezi fig. 2. 62.c.

În starea de valenţă atomul de carbon are acum doi orbitali de tip sp şi doi orbitali p (care nu şi-au modificat forma şi energia). Atomul de carbon aflat în această stare de valenţă *se combină cu alt atom de carbon aflat în aceeaşi stare de valenţă.* Fiecare atom de carbon participă la *formarea legăturii chimice dintre 2 atomi C* cu câte *un orbital de tip sp* şi *cu câte doi orbitali de tip p.* Prin întrepătrunderea orbitalilor de tip *sp* se formează *o legătură de tip σ.* Interacţia între orbitalii de tip *p*, orientaţi perpendicular între ei şi perpendicular pe planul în care se situează legătura σ, determină formarea a *două legături de tip π.*

Astfel *între cei doi atomi de carbon s-a format* ***o legătură triplă*** (fig. 2. 62.d).

Fiecărui atom de carbon îi mai rămân câte un orbital de tip *sp* prin care să formeze legături simple σ cu hidrogenul. Compusul care se formează are formula C_2H_2 şi geometria prezentată în fig. 2. 62.e.

Imaginea celei mai simple alchine, C_2H_2: etina sau acetilena este redată în fig. 2. 63. (modelul deschis), în care sunt indicate unghiurile dintre legături, precum şi lungimea acestora.

Legătura triplă este formată dintr-o *legătură* σ şi *două legături* π.

Atomul de carbon implicat într-o triplă legătură formează două legături coplanare, cu unghi de 180⁰ între ele şi două legături π (vezi fig. 2. 63.a).

Planurile în care se găsesc cele două legături π sunt perpendiculare, atât între ele, cât şi pe planul în care se situează legătura σ (fig. 2. 63.b). Acest lucru face *imposibilă rotaţia liberă în jurul legăturii triple.*

Lungimea legăturii triple –C≡C– este de 1,204 Å şi a legăturii, ≡C–H dintre carbonul participant la tripla legatură şi H este de 1,57 Å (vezi fig. 2. 63.a).

Prezenţa celor două legături π face ca legătura triplă din acetilenă şi din alchinele marginale (care au legătura triplă la capătul catenei) să fie *polară*, având *polul pozitiv* la atomul de hidrogen şi *polul negativ* la atomul de carbon triplu legat:



În consecinţă, *atomii de hidrogen legaţi de atomi de carbon participanţi la o legătură triplă au* ***caracter slab acid***.

IZOMERIA ALCHINELOR

Achinele pot prezente izomerie de constituție:

- alchinele cu cel puțin patru atomi de carbon în moleculă prezintă *izomerie de poziție*; de exemplu, în fig. 2. 65 sunt desenate structurile izomerilor de poziție ai alchinei C_4H_4: 1-butina şi 2- butina;
- alchinele cu mai mult de patru atomi de carbon au şi *izomerie de catenă*.

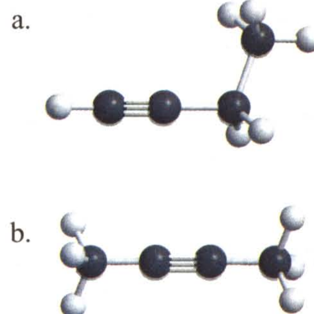


Fig. 2. 65. Imaginile moleculelor de: a. 1-butina; b. 2-butina.

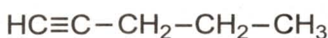
Exerciții

1. Scrie formulele de structură plană şi denumeşte alchinele izomere cu formula moleculară C_5H_8.

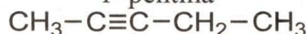
Rezolvare:

Formulei moleculare C_5H_8 îi corespund mai multe alchine izomeri:

- izomeri de poziție:

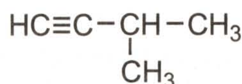


1–pentină



2–pentină

- izomer de catenă:



3–metil–1–butină.

PROPRIETĂȚI FIZICE

Starea de agregare

Primii termeni din seria omoloagă a alchinelor (acetilena, propina şi 1-butina) sunt gaze în condiții obişnuite (vezi tabelul 2.7). Termenii următori începând cu 2-butina sunt substanțe lichide; cei superiori sunt solizi.

Tabelul 2.7. Punctele de fierbere şi de topire ale alchinelor $C_2 - C_5$.

Alchina	p.f.°C	p.t.°C
Etina	-84	-82
Propina	-23	-103
1-butina	+8	-122
2-butina	+27	-32
1-pentina	+40	-106

Punctele de topire şi de fierbere.

Valorile temperaturilor de topire, p.t, de fierbere, p.f şi ale densităților alchinelor sunt puțin mai mari decât ale alcanilor şi alchenelor cu acelaşi număr de atomi de carbon.

În seria omoloagă a alchinelor se constată o regularitate în creşterea valorilor proprietăților fizice odată cu creşterea masei molară (vezi tabelul 2.7).

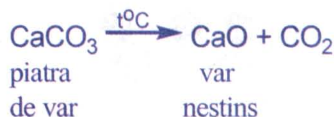
Solubilitate

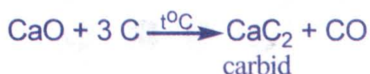
Datorită polarității legăturii (vezi structura alchinelor) *acetilena este parțial solubilă în apă*. La 0°C, 1 volum de apă dizolvă 1,7 volume de acetilenă. Acetilena este solubilă şi în solvenți organici. Acetilena nu poate fi transportată, în stare lichefiată, în tuburi sub presiune, deoarece în aceste condiții explodează. Pentru transportarea ei, se folosesc tuburi de oțel umplute cu o masă poroasă îmbibată în acetonă, în care acetilena este forte solubilă: 1 volum de acetonă poate dizolva până la 300 volume de acetilenă la presiunea de 12 atm.

ETINA (ACETILENA)

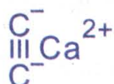
Davy a descoperit acetilena în anul 1836.

De ştiut!
Metoda industrială de obţinere a carbidului se bazează pe următoarele reacţii chimice:





CaC_2 are o structură ionică:



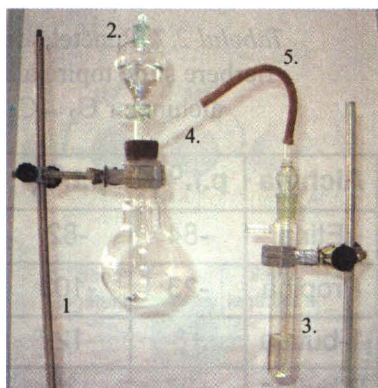


Fig. 2. 66. Obţinerea acetilenei din carbid şi apă.

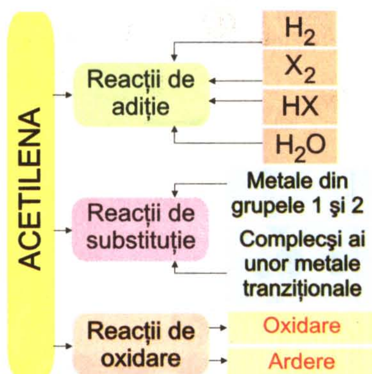


Fig. 2. 67. Proprietăţile chimice ale acetilenei.

Etina sau acetilena, C_2H_2 (vezi fig. 2. 60), este primul termen al seriei omoloage a hidrocarburilor nesaturate cu triplă legătură şi datorită multiplelor ei utilizări este şi cea mai importantă dintre alchine.

METODE DE OBŢINERE

O *metodă de preparare a unor cantităţi mici de acetilenă* este bazată pe reacţia *carbidului* (carbură de calciu), CaC_2, cu apa. Obţinerea acetilenei prin această metodă a fost realizată pentru prima dată de chimistul german *Friedrich Wöhler* în anul 1862.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Experienţa se execută sub nişă!

Mod de lucru. Ca vas de reacţie (confecţionat din sticlă rezistentă termic) se poate folosi: un pahar conic având un tub lateral (vas de trompă) sau un balon cu fund rotund cu tub lateral în partea superioară a gâtului (balon *Wurtz*). Poţi folosi şi o instalaţie de tipul celei din fig. 2. 66: în balonul (1), în care s-a pus carbid, se toarnă apă dintr-o pâlnie picătoare cu robinet (2). Acetilena degajată din reacţie ajunge în vasul de prindere (3) prin intermediul unor tuburi de sticlă (4) şi racorduri de cauciuc (5). În vasul de prindere se pune o soluţie de reactiv care va reacţiona cu acetilena (pentru această lucrare pune apă ca solvent).

Observaţie: în vasul de reacţie are loc o reacţie violentă din care se degajă un gaz care barbotează în soluţia din vasul de prindere al instalaţiei; vasul de reacţie se încălzeşte. *De ce?*

Ecuaţia reacţiei chimice care are avut loc între carbid şi apă este:



Vasul în care se produce reacţia se încălzeşte pentru că reacţia este puternic exotermă.

PROPRIETĂŢI CHIMICE

Comportarea chimică a acetilenei este determinată, în principal, de prezenţa triplei legături (vezi fig. 2. 67.). Aceasta, fiind formată dintr-o legătură σ şi două legături π, conferă acetilenei un caracter nesaturat mai pronunţat decât al alchenelor.

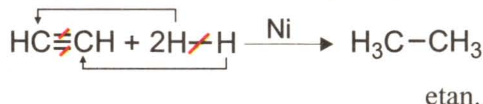
Reacţii de adiţie

Reacţiile caracteristice alchinelor sunt reacţiile de adiţie.

Adiţia hidrogenului (hidrogenarea)

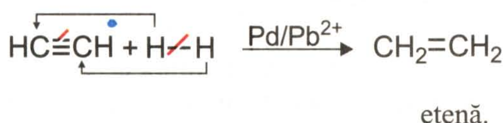
Adiţia hidrogenului la acetilenă poate fi efectuată, fie până la stadiul de etenă, fie total până la etan (vezi fig. 2. 68.), în funcţie de catalizatorul metalic folosit.

- Pentru *hidrogenarea totală*, până la etan se folosesc catalizatori de nichel, platină sau paladiu şi exces de hidrogen:



etan.

- *Hidrogenarea parțială*, cu obținere de etenă, are loc cu randament mic (produsul de reacție majoritar fiind tot etanul) când se foloseşte drept catalizator paladiu (depus pe un suport solid) şi *otrăvit* cu săruri de plumb (Pd/Pb^{2+}):



$$HC\equiv CH + H-H \xrightarrow{Pd/Pb^{2+}} CH_2=CH_2$$

etenă.

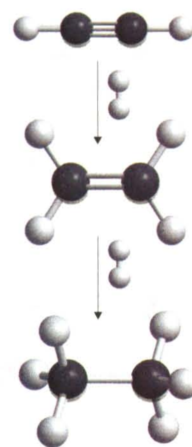
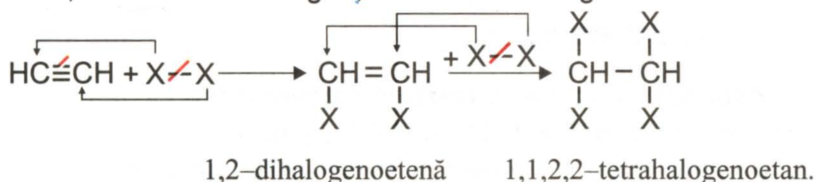


Fig. 2. 68. Modelarea reacțiilor de hidrogenare a acetilenei.

Adiția halogenilor

Acetilena adiționează bromul în două etape (la fel reacționează şi clorul atunci *când se lucrează în solvent inert*). Se pot izola dihalogenoetene (compuşi halogenați vicinali nesaturați), care ulterior, cu exces de halogen, trec în tetrahalogenoetan:



$$HC\equiv CH + X-X \longrightarrow \underset{X}{CH}=\underset{X}{CH} \xrightarrow{+X-X} X\overset{X}{C}H-\overset{X}{C}HX$$

1,2–dihalogenoetenă 1,1,2,2–tetrahalogenoetan.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Experiența se execută sub nişă, de către profesor!

Mod de lucru. Se prepară acetilenă într-o instalație de tipul celei din fig. 2.66. prin reacția dintre carbid şi apă. Acetilena obținută barbotează într-o soluție de Br_2 în tetraclorură de carbon, CCl_4, de culoare brunroşcată. Ce observi ?

Observații: se observă decolorarea soluției de brom (vezi fig. 2. 69). *De ce?*

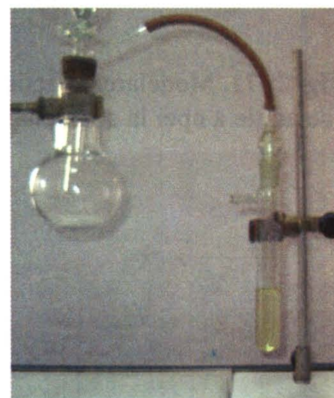
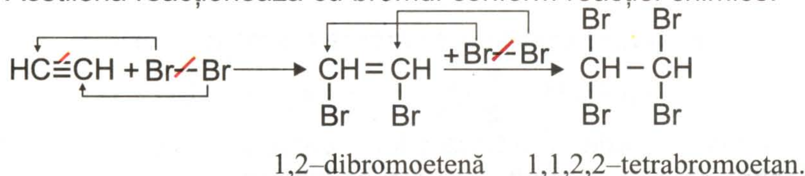


Fig. 2. 69. Decolorarea de către acetilenă a soluției de Br_2 în CCl_4.

Acetilena reacționează cu bromul conform reacției chimice:

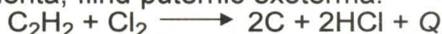


$$HC\equiv CH + Br-Br \longrightarrow \underset{Br}{CH}=\underset{Br}{CH} \xrightarrow{+Br-Br} Br\overset{Br}{C}H-\overset{Br}{C}HBr$$

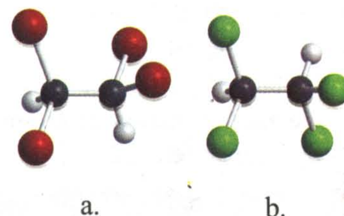
1,2–dibromoetenă 1,1,2,2–tetrabromoetan.

În fig. 2. 70 este redată reprezentarea prin modele spațiale deschise a moleculelor compuşilor tetrahalogenați obținuți la bromurarea şi clorurarea (în solvenți inerți) a acetilenei.

Reacția (în faza gazoasă) *a clorului cu acetilena* este o reacție violentă, fiind puternic exotermă:



$$C_2H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2C + 2HCl + Q$$

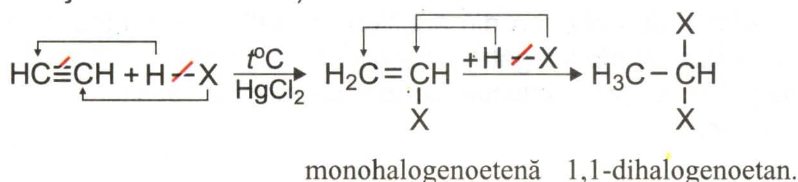


a. b.

Fig. 2. 70. Reprezentarea prin modele spațiale deschise a compuşilor obținuți la bromurarea acetilenei:
a. 1,1,2,2-tetrabromoetan;
b. 1,1,2,2-tetracloroetan.

Adiția hidracizilor

Adiția hidracizilor, HX (X = Cl, Br) are loc la 170-200°C în prezența clorurii de mercur, $HgCl_2$, drept catalizator. *Reacția decurge în două etape*: se formează inițial monohalogenoetenă şi în final dihalogenoetan geminal (atomii de halogen se găsesc la acelaşi atom de carbon):



$$HC\equiv CH + H-X \xrightarrow[HgCl_2]{t^oC} H_2C=\underset{X}{CH} \xrightarrow{+H-X} H_3C-\overset{X}{\underset{X}{C}}H$$

monohalogenoetenă 1,1-dihalogenoetan.

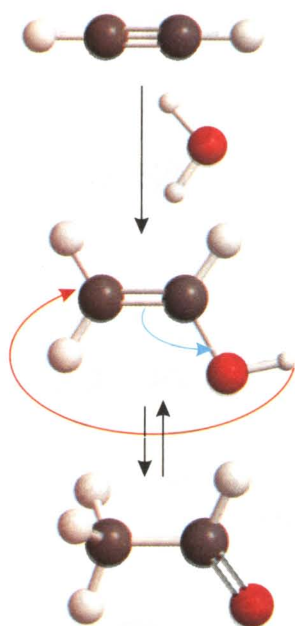


Fig. 2. 71. Modelarea reacției de adiție a apei la acetilenă.

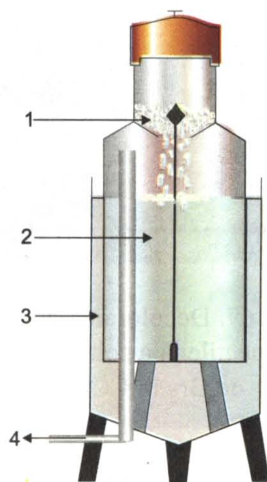
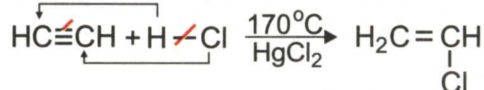


Fig. 2. 72. Generator de acetilenă:
1 - carbură de calciu; 2 - rezervor de apă; 3 - manta de răcire; 4 - evacuare acetilenă.



Fig. 2. 73. Sudura metalelor folosind flacăra suflătorului oxiacetilenic.

Prin adiția acidului clorhidric se obține, cloroetena sau clorura de vinil (în condiții de lucru care asigură oprirea reacției la prima etapă de adiție):



$$HC\equiv CH + H-Cl \xrightarrow[HgCl_2]{170^oC} H_2C=CH-Cl$$

cloroetena (clorura de vinil).

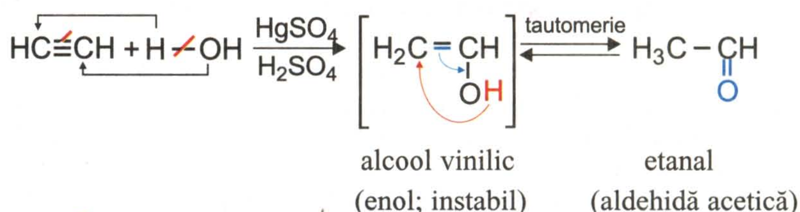
Clorura de vinil este un monomer deosebit de important în industria polimerilor (după cum ai învățat la lecția *Mase plastice*).

Exercițiu

Scrie ecuația reacției chimice de adiție a acidului bromhidric, HBr, la acetilenă, cu obținerea unui compus saturat. Denumeşte produsul final de reacție.

Adiția apei

Adiția apei la acetilenă **(reacția *Kucerov*)** are loc în prezență de catalizator sulfat de mercur, $HgSO_4$ şi de acid sulfuric, H_2SO_4. Într-o primă etapă se formează alcool vinilic (enol) instabil, care se stabilizează intramolecular trecând în etanal sau acetaldehidă (fig. 2. 71).



$$HC\equiv CH + H-OH \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} [H_2C=CH-OH] \xrightleftharpoons{tautomerie} H_3C-CH=O$$

alcool vinilic (enol; instabil) — etanal (aldehidă acetică)

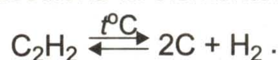
Reacția de ardere a acetilenei

Ecuația reacției chimice de ardere a acetilenei este:



$$HC\equiv CH + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O + Q.$$

Acetilena arde cu o flacără luminoasă, cu temperatură foarte înaltă; se degajă mult fum din cauza formării, la temperaturi înalte, de particule fine de cărbune care devin incandescente. Particulele de cărbune, C, se obțin datorită descompunerii termice a unei părți din acetilenă în elemente:



$$C_2H_2 \xrightleftharpoons{t^oC} 2C + H_2.$$

Flacăra oxiacetilenică, obținută prin arderea acetilenei, atinge o temperatură de 3000°C, mult mai înaltă decât a altor gaze combustibile. Flacăra oxiacetilenică, obținută în suflătorul oxiacetilenic cu acetilena obținută într-un generator de tipul celui din fig. 2. 72, se utilizează pentru sudura şi tăierea metalelor (vezi fig. 2. 73).

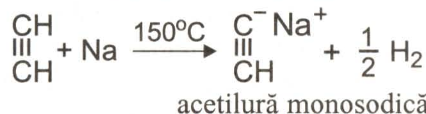
Reacția de substituție *

Atomii de hidrogen din acetilenă şi cel de la capătul catenei alchinelor cu triplă legătură marginală au *caracter slab acid* (vezi pag. 56). Ei pot fi înlocuiți cu ioni de metale, rezultând *acetiluri metalice*.

Acetiluri ale metalelor din grupele I *A* şi a II-a *A*

Acetilena reacţionează cu metalele din grupa I *A* (alcaline) şi *din grupa* a II-a *A* (alcalino-pământoase) prin reacţii cu schimb de electroni.

Acetilena reacţionează cu sodiul metalic la temperatura de 150°C şi formează acetilură monosodică:



$$HC\equiv CH + Na \xrightarrow{150^oC} HC\equiv C^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2$$

acetilură monosodică.

Acetilura monosodică reacţionează la rândul ei cu sodiul metalic, la temperatura de 150°C; se formează acetilura disodică:



$$HC\equiv C^-Na^+ + Na \xrightarrow{220^oC} Na^+C^-\equiv C^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2$$

acetilură disodică.

Exerciţiu

Carbidul, CaC_2, este acetilură de calciu. Scrie ecuaţia reacţiei chimice de obţinere a acetilurii de calciu din acetilenă.

Rezolvare:

$$HC\equiv CH + Ca \xrightarrow{150^oC} C^-\equiv C^-\ Ca^{2+} + H_2.$$

Acetilurile metalelor alcaline şi alcalino - pământoase sunt compuşi ionici, stabili la temperatura obişnuită. Ele reacţionează energic cu apa, regenerând alchina respectivă (vezi obţinerea acetilenei din carbid şi apă).

Acetiluri ale unor metale tranziţionale

Acetilena reacţionează cu unele combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale: Cu(I) şi Ag(I) şi se obţin compuşi greu solubili în soluţii apoase (precipitate).

Obţinerea acetilurii de diargint

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Prepară mai întâi hidroxidul de diaminoargint (I), $[Ag(NH_3)_2]OH$ (reactivul *Tollens*). Pentru aceasta, amestecă volume egale de soluţii de $AgNO_3$ 10% şi NaOH 10%. Adaugă soluţie de amoniac 5% până la dizolvarea completă a precipitatului obţinut. Introdu într-o eprubetă 10 mL reactiv *Tollens*, în care barbotează acetilena (obţinută în modul descris la activitatea experimentală de la pag. 58). Notează observaţiile în caiet.

Observaţii: acetilena a reacţionat cu reactivul *Tollens* şi s-a format un precipitat alb-gălbui (vezi fig. 2.74). *De ce?*

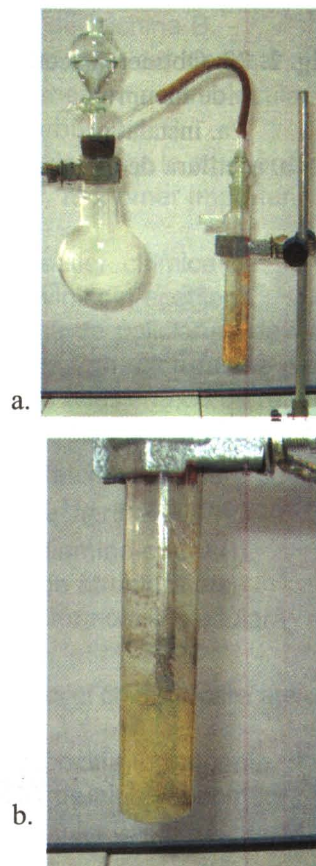


Fig. 2. 74. Obţinerea acetilurii de diargint:
a. instalaţia;
b. acetilura de diargint.

Ecuaţiile reacţiilor chimice de preparare a reactivului *Tollens* şi de obţinere a acetilurii de diargint, care au avut loc în activitatea experimentală sunt:



$$2AgNO_3 + 2NaOH \longrightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O + 2NaNO_3$$



$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$



$$HC\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow AgC\equiv CAg + 4NH_3 + 2H_2O$$

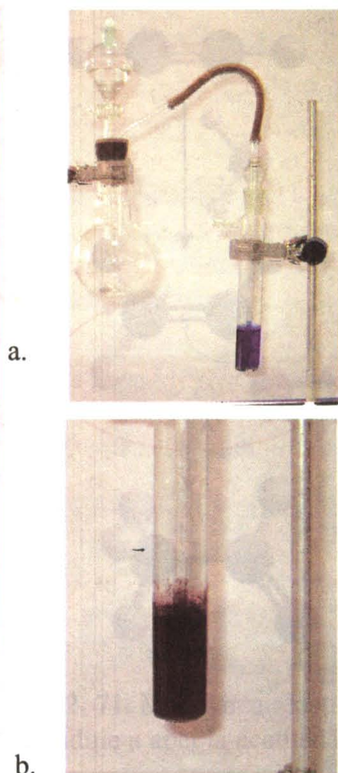
acetilură de diargint
(precipitat alb gălbui).

Obținerea acetilurii de dicupru (I)

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Prepară mai întâi clorură de diamino-cupru (I), $[Cu(NH_3)_2]Cl$. Pentru aceasta dizolvă 1 g de sulfat de cupru în minimum de apă distilată, într-un pahar conic. Peste soluția obținută adaugă, în picături, soluție de amoniac concentrat și agită paharul până la dispariția precipitatului albastru obținut inițial. Diluează cu 50 mL apă și adaugă 3 g de clorhidrat de hidroxilamină. În acest amestec barbotează acetilena (obținută într–o instalație de tipul celei din fig. 2.66). Notează observațiile în caiet (vezi fig. 2.75).

Observații: Se observă apariția unui precipitat roșu brun. *De ce?*



a.

b.

Fig. 2. 75. Obținerea acetilurii de dicupru:
a. instalația;
b. acetilura de dicupru.

Ecuația reacției chimice de obținere a acetilurii de dicupru (I):

$$HC{\equiv}CH + 2[Cu(NH_3)_2]Cl \longrightarrow CuC{\equiv}CCu + 2NH_3 + 2NH_4Cl$$

Acetilurile metalelor tranziționale sunt stabile față de apă, dar în stare uscată, prin lovire și la încălzire, sunt puternic explozive.

Formarea precipitatelor colorate de acetiluri de cupru și de argint se folosește ca metodă analitică de identificare a acetilenei.



Importanța practică a acetilenei

Acetilena are numeroase aplicații practice, atât prin ardere în suflătorul oxiacetilenic, cât și ca materie primă de bază pentru obținerea unor compuși organici cu largi domenii de utilizare (vezi fig. 2. 76).

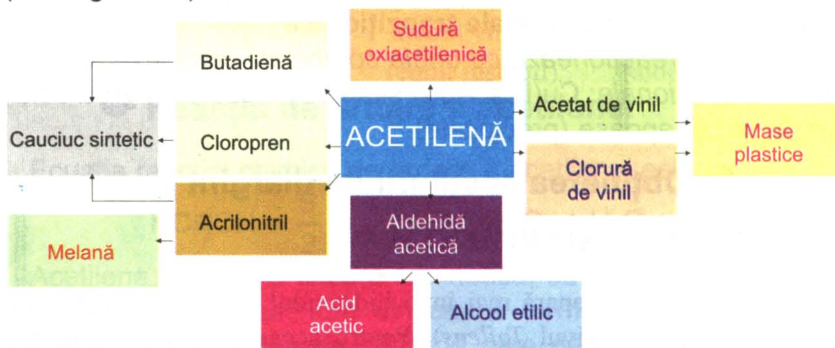


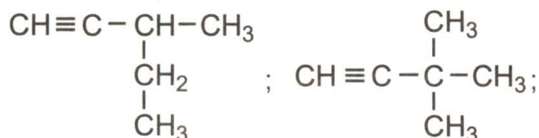
Fig. 2. 76. Direcții de folosire a acetilenei și a compușilor obținuți din ea.

Concluzii

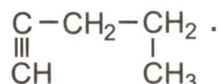
- Alchinele sunt hidrocarburi nesaturate care conțin o legătură covalentă triplă C≡C și au formula moleculară C_nH_{2n-2}.
- Denumirea alchinelor se face prin înlocuirea sufixului *an* cu sufixul *ină* în numele alcanului corespunzător.
- Alchinele pot prezenta izomerie de constituție: de catenă și de poziție, dar și de funcțiune.
- Alchinele au proprietăți fizice asemănătoare alcanilor și alchenelor cu același număr de atomi de carbon.
- Acetilena este parțial solubilă în apă și are caracter slab acid.
- Flacăra oxiacetilenică obținută prin arderea acetilenei este folosită la tăierea și sudarea metalelor.
- Alchinele participă la reacții de adiție, oxidare și substituție la atomul de H legat de atomul de C dintr-o triplă legătură marginală.

EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. a) Denumeşte conform IUPAC următoarele alchine:







b*) Precizează care dintre alchinele de la punctual **a)** pot forma acetiluri.

2. Scrie formulele de structură ale următoarelor alchene:

a) 3–metil–1–pentină;

b) 2,2-dimetil–3–hexină;

c) 3–metil–1–hexină.

Precizează care dintre alchinele de mai sus sunt omologi.

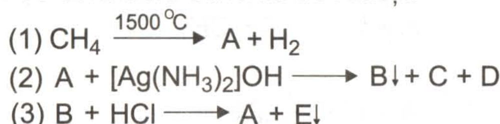
3*. Scrie formulele de structură ale următoarelor alchine şi denumeşte-le conform IUPAC. Precizează care dintre ele formează acetiluri.

a) 4–etil–3–metil–1–pentină;

b) 1–metil–2–butină;

c) 3–etil–1-butină.

4*. Se consideră schema de reacții:



(1) $CH_4 \xrightarrow{1500\,^\circ C} A + H_2$

(2) $A + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow B\downarrow + C + D$

(3) $B + HCl \longrightarrow A + E\downarrow$

a) Scrie şi egalează ecuațiile reacțiilor chimice din schemă. Identifică şi denumeşte substanțele necunoscute: A – E.

b) Reacția (1) are loc cu un randament de 40% şi s-au supus pirolizei 2000 m^3 CH_4 de puritate 98%. La reacția (2) participă întreaga cantitate de produs A obținută în reacția (1). Calculează masa de produs B obținută în reacția (2).

5*. 2,7 g de hidrocarbură nesaturată, A, cu masa molară 54 g/mol adiționează 2,24 L de H_2 transformându-se într-o hidrocarbură saturată.

a) Determină formula moleculară a hidrocarburii A.

b) Scrie izomerii aciclici cu formula moleculară determinată.

6. Etanalul sau aldehida acetică este un lichid incolor cu miros de mere verzi, folosit în mari cantități la obținerea unor răşini sintetice.

a) Scrie ecuația reacției chimice de obținere a etanalului din acetilenă.

b) Calculează masa de etanal care se poate obține prin adiția apei la 280 cm^3 C_2H_2 de puritate 80%.

7. Din 30 g de carbid se obțin prin hidroliză 8,96 dm^3 de acetilenă.

a) Determină puritatea carbidului folosit.

b) Calculează masa de apă de brom de concentrație 2% care poate fi decolorată de cei 8,96 dm^3 de acetilenă.

8. Raportul dintre masa molară a unei alchene, A, şi masa molară a unei alchine, B, cu acelaşi număr de atomi de carbon este 1,077.

a) Determină formulele moleculare ale celor două hidrocarburi, A şi B.

b) Scrie ecuația reacției chimice de obținere a alchenei A din alchina B.

c) Calculează volumul de aer necesar ardeii a 0,5 dm^3 de amestec echimolecular din cele două hidrocarburi A şi B.

9. Prin adiția acidului clorhidric la acetilenă se obține clorura de vinil, monomer important în industria polimerilor.

a) Scrie ecuația reacției chimice de obținere a clorurii de vinil din acetilenă.

b) Calculează masa de policlorură de vinil care se poate obține din clorura de vinil rezultată din 200 kg de acetilenă cu un randament de 70%.

10*. 20 g amestec de alchine izomere cu formula moleculară C_4H_6 reacționează cu 26,7 g de clorură de diamino-cupru (I).

a) Scrie formulele de structură ale alchinelor izomere cu formula moleculară C_4H_6.

b) Scrie ecuația reacției chimice care are loc.

c) Calculează compoziția în procente masice a amestecului de alchine izomere.

11*. Prin adiția unui mol de acid clorhidric la o alchină necunoscută, A, masa acesteia creşte cu 53,67%. Determină formula moleculară a alchinei necunoscute. Scrie formulele de structură ale alchinelor izomere cu A.

Test 1

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. Alchinele au formula generală .... (C_nH_{2n-2} / C_nH_{2n})

2. Prin adiția apei la propină se obține .... (propanol / propanonă)

3. În reacțiile de adiție la alchine se scindează legături .... (σ / π)

4. Propina .... în stare gazoasă (în condiții obișnuite de temperatură și presiune).(este / nu este)

1 punct

II. a) Scrie formulele de structură ale alchinelor izomere cu formula moleculară C_5H_8 și denumește-le.

1 punct

b) Scrie ecuația reacției chimice de adiție a hidrogenului în prezență de nichel, la o alchină cu formula moleculară C_6H_{10} care conține 2 atomi de carbon cuaternari și unul terțiar.

1 punct

III. O alchină, A, are raportul masic C:H = 12:1. Determină alchina necunoscută A, și completează următoarele ecuații ale reacțiilor chimice:

(1) $A + H_2O \rightarrow B$;

(2) $A + HCl \rightarrow C$;

(3) $A + 2\ Cl_2 \rightarrow D$.

Precizează condițiile de reacție pentru fiecare dintre cele trei reacții.

3 puncte

IV.

a) Scrie ecuația reacției chimice de ardere a acetilenei.

1 punct

b) Calculează volumul de aer (cu 20% O_2 în volume) necesar arderii a 672 cm^3 de acetilenă.

1 punct

c) Calculează numărul de molecule de CO_2 care se obține prin arderea unui volum de 1 m^3 (c.n.) acetilenă.

1 punct

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu

Test 2

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. 2–pentina este ....cu 2–butina. (izomer / omolog)

2. Alchinele conțin în molecula lor .... legături π. (1 / 2)

3. Acetilura de cupru ...., cu refacerea acetilenei. (reacționează cu apa / nu reacționează cu apa)

4. Reacția comună a alchinelor cu alcanii este .... (adiția / substituția) **1 punct**

II. Încercuiește afirmația corectă.

a) Prin adiția apei la alchine se obține întotdeauna o aldehidă.

b) Acetilena este insolubilă în apă, ca și etena.

c) 2–butina prezintă izomerie geometrică.

d) 1–butina reacționează cu sodiu metalic.

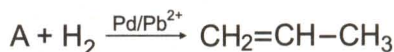
1 punct

III. Din 200 g de carbid de puritate 64% se obțin 31,36 dm^3 (c.n.) de acetilenă.

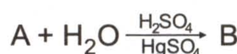
a) Calculează randamentul reacției carbidului cu apa. **1 punct**

b) Ce cantitate de căldură se degajă la arderea acetilenei obținute la punctul **a)**, știind că puterea calorică a acetilenei este 14060 kcal / mol. **1 punct**

IV. Se consideră schema de reacții:



$$A + H_2 \xrightarrow{Pd/Pb^{2+}} CH_2{=}CH{-}CH_3$$



$$A + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} B$$

Identifică substanțele necunoscute A și B și scrie ecuațiile reacțiilor chimice ale substanței A cu HCl și cu Na. **2 puncte**

V. Se supun pirolizei 4000 m^3 de CH_4 (c.n.). Gazele ce părăsesc cuptorul conțin 15% C_2H_2, 60% H_2 și restul metan nereacționat. Se cere:

a) calculează volumul de acetilenă (măsurat în condiții normale) obținut; **2 puncte**

b) calculează cât metan s-a transformat în acetilenă, cât în elemente și cât a rămas netransformat (în procente molare). **1 punct**

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu

2.4. ALCADIENE

DEFINIȚIE, DENUMIRE, SERIE OMOLOAGĂ

Alcadienele sunt hidrocarburi aciclice nesaturate care conțin în molecula lor două legături duble.

Formula generală a alcadienelor este C_nH_{2n-2}.

Alcadienele au aceeaşi formulă generală cu alchinele. *Compuşii cu aceeaşi formulă moleculară, dar în care atomii sunt legați în mod diferit, astfel încât fac parte din clase de substanțe diferite sunt izomeri de funcțiune. Alcadienele sunt izomeri de funcțiune cu alchinele.*

Dacă în formula generală a alcadienelor, C_nH_{2n-2}, se înlocuieşte *n* cu valori întregi şi succesive începând cu *n* = 3 se obține *seria omoloagă* a alcadienelor.

Denumirea alcadienelor se obține prin înlocuirea literei finale ***n*** din numele alcanului corespunzător, cu sufixul ***dienă***.

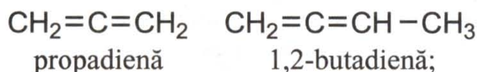
De exemplu:



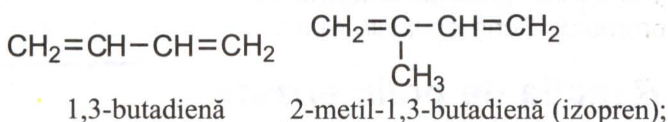
Începând cu cel de al doilea termen al seriei omoloage a alcadienelor (butadiena - vezi fig. 2. 77.) în denumire se precizează *poziția dublelor legături.*

Clasificare. *După poziția relativă a celor două duble legături alcadienele pot fi:*

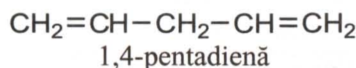
- alcadiene cu *duble legături* ***cumulate***, de exemplu:

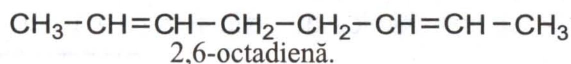


- alcadiene cu *duble legături* ***conjugate***, de exemplu:



- alcadiene cu *duble legături* ***izolate*** sau ***disjuncte***, de exemplu:





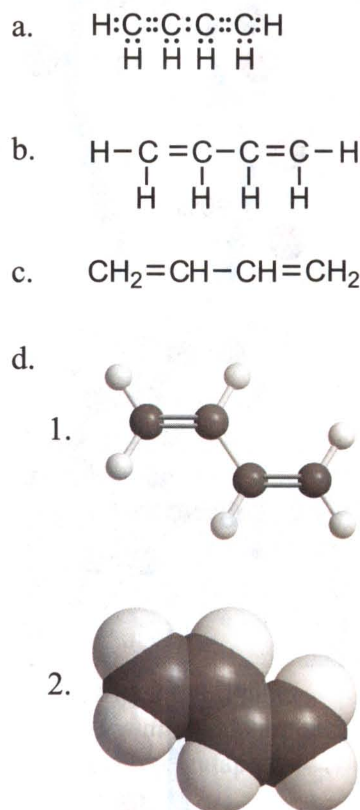


Fig. 2. 77. Formule de structură pentru 1,3-butadienă:
a. formula *Lewis*;
b. formula de proiecție;
c. formula restrânsă;
d. imaginea moleculei:
1. model deschis;
2. model compact.

PROPRIETĂȚI CHIMICE ALE ALCADIENELOR CU DUBLE LEGĂTURI CONJUGATE

Alcadienele, au în molecula lor două duble legături, ceea ce înseamnă că vor da toate reacțiile chimice învățate la *alchene*.

Reacțiile caracteristice hidrocarburilor nesaturate sunt reacțiile de adiție la legătura dublă C = C şi reacțiile de polimerizare.

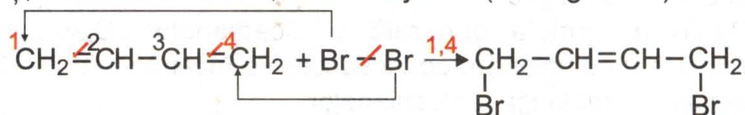
Reacția de adiție

Adiția halogenilor

Alcadienele cu duble legături conjugate au un caracter nesaturat, pronunțat. Ele dau *reacții de adiție*:

- în pozițiile 1,4; în urma acestei reacții se formează 2-butena substituită în pozițiile 1,4;
- în pozițiile 1,2 sau 3,4; în urma acestor reacții se formează 1-butena substituită în pozițiile 3,4.

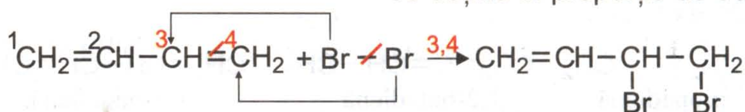
De exemplu, *adiția bromului la 1,3-butadienă* se face în pozițiile 1,4 și 3,4 și se obține un amestec de compuși dihalogenați nesaturați, în care derivatul 1,4 este majoritar (vezi fig. 2. 78):



$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 + Br-Br \xrightarrow{1,4} \underset{Br}{CH_2}-CH=CH-\underset{Br}{CH_2}$$

1,3-butadiena — 1,4-dibromo-2-butena.

se obține în proporție de 90%.

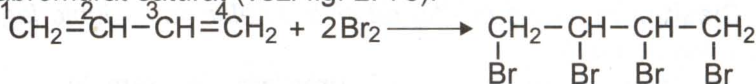


$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 + Br-Br \xrightarrow{3,4} CH_2=CH-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$$

3,4-dibromo-1-butena.

se obține în proporție de 10%.

Dacă se lucrează cu exces de brom se obține un derivat tetrabromurat saturat (vezi fig. 2. 78):



$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 + 2Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$$

1,3-butadiena — 1,2,3,4-tetrabromobutan.

Exercițiu

Adiția clorului la 1,3-butadienă are loc în mod asemănător cu adiția bromului. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

Reacția de polimerizare

Ai învățat reacția de polimerizare a alchenelor.

Exerciții

1. Definește reacția de polimerizare.
2. Scrie ecuația reacției chimice de polimerizare a 1-butenei.

Polimerizarea alcadienelor cu duble legături conjugate are loc prin adiții 1,4 formându-se macromolecule filiforme. De exemplu:

- 1,3-butadiena formează prin polimerizare *polibutadienă*:



$$n\,CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow -\!\!(CH_2-CH=CH-CH_2)\!\!-_n$$

1,3–butadiena (butadiena) — polibutadiena;

- 2-metil-1,3-butadiena, numită *izopren* este monomerul care stă la baza formării cauciucului natural și a diferitelor tipuri de cauciuc sintetic.

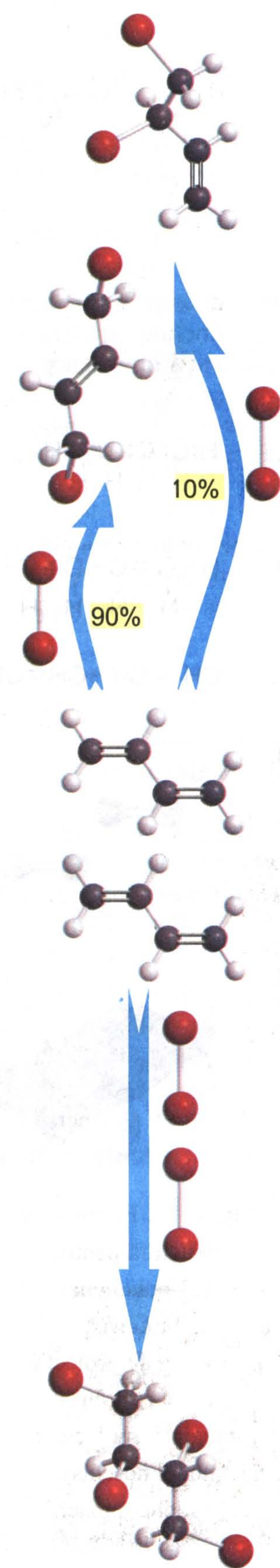


Fig. 2. 78. Modelarea reacțiilor de adiție a bromului la 1,3-butadienă.

Ecuaţia reacţiei chimice de polimerizare a izoprenului (fig. 2. 79.) este:



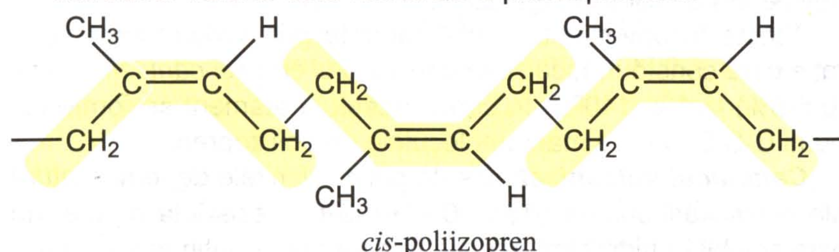
$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \left(-CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2-\right)_n$$

izopren poliizopren.

În reacţia de polimerizare, în funcţie de condiţiile de reacţie folosite, pot avea loc şi adiţii 1,2 obţinându-se polimeri cu catenă ramificată, dar fără importanţă industrială.

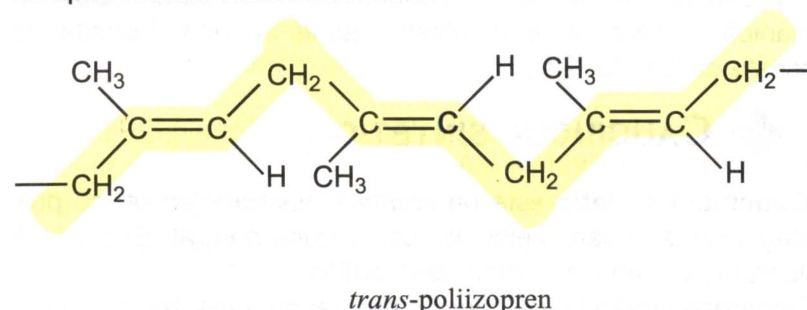
În macromolecula poliizoprenului există o dublă legătură în fiecare unitate structurală care se repetă de *n* ori. Dubla legătură determină existenţa a *două varietăţi structurale* din punct de vedere geometric: forma *cis*-poliizopren şi respectiv *trans*-poliizopren.

Cauciucul natural este forma *cis* a poliizoprenului:



cis-poliizopren

Forma *trans* a poliizoprenului denumită *gutapercă* este tot un compus natural macromolecular:



trans-poliizopren

Se găseşte în coaja şi frunzele plantei *Palaquium* (vezi fig. 2. 80). Are mai puţine aplicaţii practice deoarece este sfărâmocios şi lipsit de elasticitate (exemple: folii hidroizolatoare folosite în medică şi gospodărie).

Exerciţiu

1. Scrie formula de structură a formei *trans*-poliizopren.

2. Scrie ecuaţia reacţiei chimice de polimerizare a 2-cloro-1,3-butadienei (cloroprenul), monomer important în industria cauciucului sintetic.

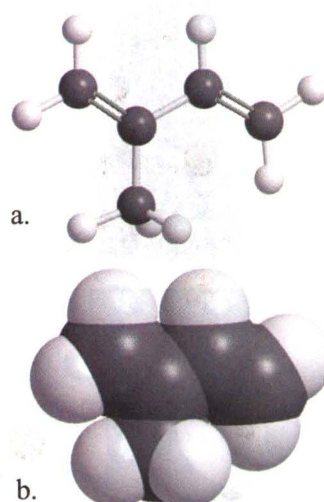


Fig. 2. 79. Imaginea moleculei de izopren: a. model deschis; b. model compact.

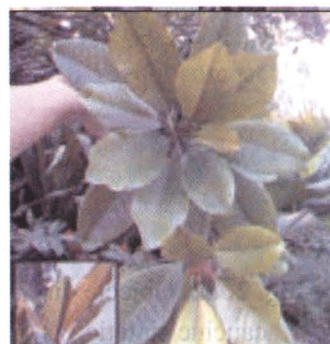


Fig. 2. 80. Planta *Palaquium* din care se extrage gutaperca.

CAUCIUCUL NATURAL ŞI SINTETIC

CAUCIUCUL NATURAL

Cauciucul natural, produs de origine vegetală, se găseşte sub formă de dispersie coloidală în sucul lăptos (*latex*) al unor plante tropicale, dintre care cea mai importantă este *Hevea brasiliensis*, cultivată mai ales în Brazilia, Indonezia, Malaezia şi Vietnam (vezi fig. 2. 81).

Din punct de vedere chimic, cauciucul natural este o *hidrocarbură macromoleculară* numită *poliizopren*, cu formula moleculară $(C_5H_8)_n$.



Fig. 2. 81. Colectarea latexului produs de arborele de cauciuc.









Fig. 2. 82. Obiecte din cauciuc sintetic.

Cauciucul natural brut are culoare slab gălbuie, este insolubil în apă, alcool, acetonă, dar este solubil în benzen, benzină şi sulfură de carbon. Soluția obținută prin dizolvarea cauciucului natural în benzină este folosită ca adeziv, sub numele de *prenandez*.

Cuciucul este *elastic*, el are proprietatea de a suferi alungiri mari (700-800%) la aplicarea unei forțe slabe şi de a reveni la dimensiunile inițiale când acțiunea forței încetează. Această elasticitate se păstrează între 0 şi 30^{0}C; peste 30^{0}C cauciucul se înmoaie, devine lipicios, iar sub 0^{0}C cristalizează şi devine casant (se sparge la lovire).

Sub acțiunea oxigenului cauciucul *„îmbătrâneşte”*, adică devine sfărâmicios şi inutilizabil.

Aceste inconveniente sunt înlăturate prin ***vulcanizare***, operație care constă în încălzirea cauciucului cu *mici cantități de sulf* (0,5-5%) la 130-140^{0}C. În cursul acestui tratament se formează punți C-S-S-C între macromoleculele de poliizopren.

Cauciucul vulcanizat nu este plastic, limitele de temperatură ale elasticității sunt lărgite (-70 – +140^{0}C), rezistă la rupere, nu este solubil în hidrocarburi şi se îmbibă foarte puțin în solvenți.

Dacă în procesul de vulcanizare se folosesc *cantități mari de sulf* (25-40%) se obține un produs dur, cu mare rezistență mecanică şi care nu este elastic numit *ebonită*. Ebonita se foloseşte ca izolator electric.

CAUCIUCUL SINTETIC

Cauciucul sintetic este un *compus macromolecular* cu proprietăți asemănătoare celor ale cauciucului natural. El poate fi prelucrat şi vulcanizat în mod asemănător.

Deoarece producția de cauciuc natural nu a mai făcut față cerințelor pieții de consum, s-a trecut la fabricarea industrială a cauciucului sintetic, care este obținut într-o gamă largă (vezi tabelul 2.8.), în cantități din ce în ce mai mari.

Tabelul 2.8. Tipuri de cauciuc sintetic.

Denumire comercială	Caracteristici
Cauciuc butadienic (*Buna*)	Are proprietăți mult deosebite de ale cauciucului natural, dar după vulcanizare formează materiale asemănătoare cu cele obținute din cauciucul natural.
Cauciuc poliizoprenic	Are proprietăți aproximativ identice cu ale cauciucului natural.
Cauciuc policloroprenic (*Neopren*)	Vulcanizat are proprietăți mecanice foarte bune, comparabile cu ale cauciucului natural şi rezistă mai bine decât acesta la oxidare.
Cauciuc butadienstirenic (*Buna S*)	Este cel mai potrivit pentru fabricarea de anvelope.
Cauciuc butadienacrilonitrilic (*Buna N*)	Are bună rezistență mecanică şi chimică, este insolubil în alcani.

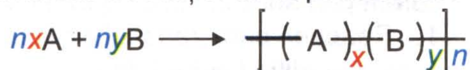
Utilizarea cauciucului sintetic este legată practic de toate domeniile economiei (câteva exemple sunt în fig. 2. 82). Cel mai mare consumator este industria de anvelope, căreia îi revine mai mult de jumătate din producția mondială de cauciuc. Cauciucul sintetic este de asemenea utilizat în fabricarea benzilor transportoare, curelelor de transmisie, furtunurilor, garniturilor şi altor

repere pentru industria aeronautică şi a autovehiculelor. Domenii importante de utilizare a cauciucului sintetic se găsesc în producţia de încălţăminte, ţesături cauciucate, articole bio-medicale, articole de sport şi jucării, în izolarea cablurilor electrice, în fabricarea adezivilor, în protecţii anticorozive.

REACŢII DE COPOLIMERIZARE *

Reacţia de polimerizare concomitentă a două tipuri diferite de monomeri, cu obţinerea unui produs macromolecular se numeşte reacţie de copolimerizare.

Ecuaţia generală a reacţiei de copolimerizare este:



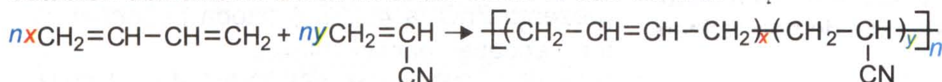
$$nxA + nyB \longrightarrow [\!(A)_x\!(B)_y]_n$$

unde: A şi B sunt cei doi monomeri, n reprezintă gradul de polimerizare, iar $\frac{x}{y}$ raportul molar al celor doi monomeri în copolimerul obţinut.

Copolimerii au proprietăţi diferite de ale polimerilor obţinuţi din cei doi monomeri în parte şi de asemenea, diferite de ale amestecului acestor polimeri. În structura lor resturile de polimeri pot fi repartizate simetric sau în mod întâmplător.

Reacţia de copolimerizare este deosebit de importantă în industria elastomerilor şi pentru obţinerea diverselor tipuri de *cauciuc sintetic.*

De exemplu, prin copolimerizarea 1,3-butadienei cu acrilonitrilul, $CH_2{=}CH{-}CN$ (vezi fig. 2.83) se obţine cauciucul sintetic butadien-acrilonitrilic denumit uzual *Buna N* sau *S.K.N.*:



$$nxCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + nyCH_2{=}CH(CN) \rightarrow [\!(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2)_x\!(CH_2{-}CH(CN))_y]_n$$

Cauciucul butadien-acrilonitrilic se foloseşte la confecţionarea furtunurilor pentru transportul produselor petroliere, deoarece este *insolubil în alcani.*

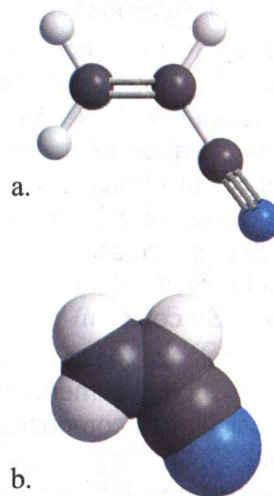


Fig. 2. 83. Imaginea moleculei de acrilonitril:
a. model deschis;
b. model compact.

Exerciţiu

Cauciucul sintetic obţinut prin copolimerizarea 1,3-butadienei cu vinil-benzenul (stirenul - vezi fig. 2. 84) se numeşte *cauciuc butadien-stirenic* sau *Buna S.*

Scrie ecuaţia reacţiei chimice de copolimerizare a 1,3-butadienei cu stirenul.

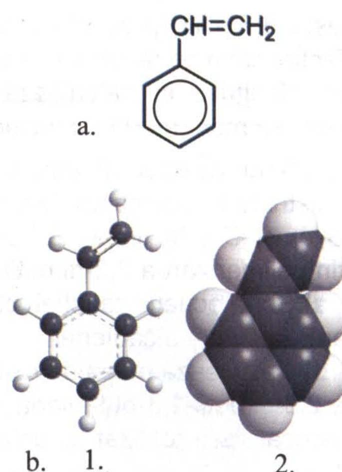


Fig. 2. 84. Stirenul:
a. formula restrânsă;
b. imaginea moleculei:
1. model deschis;
2. model compact.

Concluzii

- Alcadienele sunt hidrocarburi nesaturate care conţin două legături covalente duble C=C şi au formula moleculară C_nH_{2n}.
- Denumirea alcadienelor se face prin înlocuirea literei finale *n* cu sufixul *dienă* în numele alcanului corespunzător.
- Alcadienele au izomerie de catenă, de poziţie şi geometrică.
- Alcadienele participă la reacţii de adiţie, oxidare, polimerizare, copolimerizare.
- Cauciucul natural este izomerul *cis* al poliizoprenului.
- Cauciucul sintetic se obţine prin reacţii de polimerizare sau de copolimerizare şi poate fi prelucrat şi vulcanizat în mod asemănător cauciucului natural.

EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1*. Scrie formulele de structură ale următoarelor alcadiene:

a) 3–metil–1,3–pentadienă;

b) 2,3–dimetil–1,4–hexadienă;

c) 3–etil–1,3–hexadienă.

2*. O alcadienă necunoscută, A, are raportul masic C:H = 15:2. Determină formula moleculară a alcadienei A. Scrie formulele de structură și denumește alcadienele izomere cu A.

3. Cauciucul sintetic polibutadienic (*Buna*) a fost obținut la scară industrială pentru prima dată de *Lebedev* și colaboratorii săi în anul 1932. Formula moleculară a acestui cauciuc este: $(C_4H_6)_n$. Se cere:

a) calculează masa molară a cauciucului *Buna* dacă gradul de polimerizare al lui este 1200;

b) calculează compoziția procentuală a cauciucului *Buna*.

4. Cauciucul sintetic poliizoprenic are proprietăți aproape identice cu ale cauciucului natural și se obține prin polimerizarea izoprenului, conform ecuației reacției chimice: $nC_5H_8 \rightarrow -(C_5H_8)_n-$.

a) Știind că 15% din izoprenul introdus în reacție nu polimerizează, calculează masa de cauciuc obținută din 250 kg de izopren.

b) Un cauciuc poliizoprenic are masa molară 170000g/mol. Calculează gradul de polimerizare al polimerului.

5*. Un cauciuc butadienacrilonitrilic (*Buna N*) se obține prin copolimerizarea 1,3-butadienei cu acrilonitrilul, CH_2=CH-CN. Știind că în cauciuc există 8,7% N (procente masice), scrie ecuația reacției chimice de obținere a cauciucului butadienacrilonitrilic și calculează raportul molar al celor doi monomeri în cauciuc.

6*. Primul cauciuc sintetic s-a fabricat la scară industrială în Germania de către întreprinderea *F. Bayer și Co.* în timpul primului război mondial, prin polimerizarea 2,3-dimetil-1,3-butadienei.

a) Scrie ecuația reacției chimice de polimerizare a acestei alcadiene.

b) Calculează masa de cauciuc obținută din 2 t de 2,3-dimetil-1,3-butadienă, dacă reacția de polimerizare s-a realizat cu un randament de 60%.

7*. Se supun polimerizării 354 g de 2-cloro-1,3-butadienă (cloroprenul).

a) Scrie ecuația reacției chimice care are loc.

b) Calculează gradul de polimerizare și procentul de clor (în procente masice) pentru cauciucul obținut știind că are masa molară 132750 g/mol.

TEST

*

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. 1,3–butadiena este o alcadienă cu duble legături .... (cumulate / conjugate)

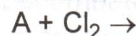
2. Alcadienele conțin în molecula lor.......... legături π. (2 / 4)

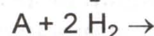
3. Polimerizarea 1,3-butadienei are loc preponderent prin adiții ....(1,2 /1,4)

4. Reacție caracteristică alcadienelor este .... (adiția / substituția)

1 punct

II. O alcadienă conjugată, A, are densitatea în raport cu azotul 2,429. Determină alcadiena A, știind că are catenă ramificată și completează următoarele ecuații ale reacțiilor chimice:

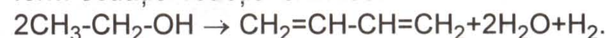

$A + Cl_2 \rightarrow$


$A + 2\ H_2 \rightarrow$

Denumește produșii de reacție obținuți.

2 puncte

III. Butadiena, monomer important în industria cauciucului sintetic, se obține prin deshidratarea și dehidrogenarea simultană a alcoolului etilic în prezența ZnO la 400^{0}C (metoda *Lebedev*) conform ecuației reacției chimice:


$2CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow CH_2\text{=}CH\text{-}CH\text{=}CH_2\text{+}2H_2O\text{+}H_2$.

Se cere:

a) calculează masa de butadienă obținută cu un randament de 80% din 1 L de soluție de alcool etilic 94% cu densitate de 0,76 g/mL;

2 puncte

b) scrie ecuația reacției de polimerizare a 1,3-butadienei și calculează masa de polibutadienă obținută, dacă 90% din butadiena rezultată la punctul **a)** polimerizează.

2 puncte

IV. Se copolimerizează 150 moli butadienă cu cianură de vinil (acrilonitril, cianoetenă), în raport molar 1:3. Scrie ecuația reacției chimice care are loc și calculează masa de copolimer obținută.

2 puncte

Timp de lucru: 50 minute.

1 punct din oficiu

2.5. ARENE

Scurt istoric



Michael Faraday
(1791-1867).

Benzenul este cel mai simplu compus din clasa *arene*. El a fost izolat de *Michael Faraday* în anul 1825 din gazul degajat la arderea seului de balenă, care se folosea în vremea aceea la iluminat.

Benzenul a fost sintetizat pentru prima dată de *Mitscherlich* în anul 1834 prin decarboxilarea acidului benzoic, C_6H_5-COOH, care i-a dat numele de *benzin*. (Acidul benzoic, la rândul său a fost denumit aşa, deoarece a fost extras din răşina arborelui *benzoe* sau smirnă - vezi fig. 2. 85).

Laurent, în anul 1837, a propus numele de *fen* (de la *pheno* = care poartă lumină), în semn de omagiu adus lui *Faraday*. Acest termen s-a menţinut doar pentru *radicalul fenil* (obţinut formal din benzen prin eliminarea unui atom de hidrogen).

Armstrong, în anul 1882 a impus numele *benzen*, denumire adoptată internaţional şi folosită şi astăzi.

Toluenul, omologul benzenului, a fost izolat din balsamul de *Tolu* extras din plante din America de Sud.

Datorită mirosului aromat al acestor compuşi, arenele, clasa hidrocarburilor din care fac parte, sunt numite şi *hidrocarburi aromatice*.

Arenele (hidrocarburi aromatice) sunt hidrocarburile care conțin unul sau mai multe cicluri benzenice.



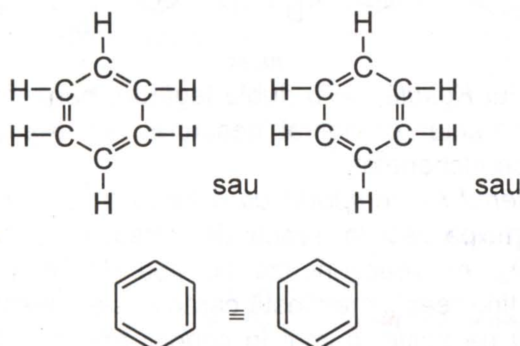
Fig. 2. 85. Arborele benzoe sau smirnă.

STRUCTURA BENZENULUI

Pe baza analizei elementale, *Mitscherich* a stabilit în anul 1835 *formula moleculară* $(CH)_6$ şi ulterior au fost propuse pentru benzen mai multe *formule de structură* aciclice şi ciclice.

Prima formulă structurală monociclică a benzenului a fost propusă în 1865 de *F. A. Kekulé* şi îi poartă numele.

Kekulé a reprezentat benzenul ca un *ciclu hexagonal regulat*, alcătuit din *şase atomi de carbon situaţi* în vârfurile hexagonului şi legaţi între ei prin *trei duble legături conjugate*, repartizate simetric. Fiecare atom de carbon este legat, la rândul său şi de un atom de hidrogen (fig. 2. 86):



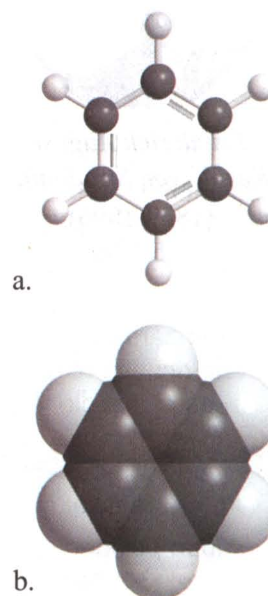
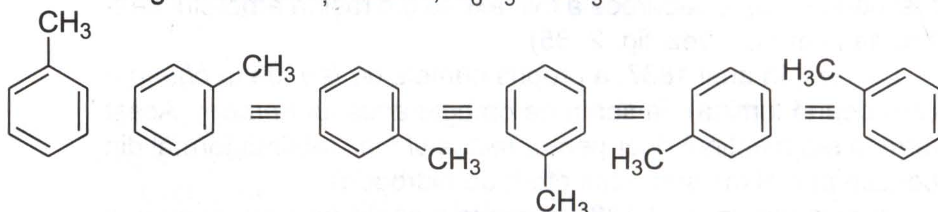


Fig. 2. 86. Imaginea moleculei de benzen:
a. model deschis (*Kekulé*);
b. model compact.

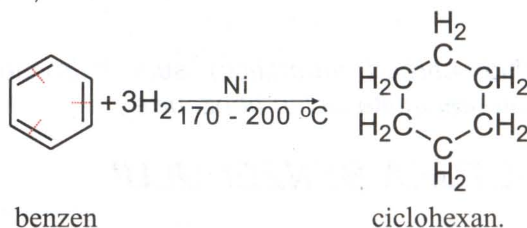
Proprietăţi care confirmă structura *Kekulé* a benzenului

1. Structura Kekulé *corespunde raportului atomic* C:H egal cu 1:1 din formula moleculară a benzenului, C_6H_6.

2. *Cei şase atomi de hidrogen din molecula benzenului sunt echivalenţi.* Experimental s-a dovedit că, prin înlocuirea unui singur atom de hidrogen din ciclul benzenic cu un substituent, se obţine un singur derivat monosubstituit al benzenului, indiferent de atomul de hidrogen care a fost înlocuit. De exemplu, există o singură substanţă toluen, $C_6H_5-CH_3$:



3. Prezenţa celor *trei duble legături* în molecula benzenului este dovedită prin ***reacţia*** *de adiţie* a H_2 la benzen. În condiţii energice, la temperatură de 170-200^{0}C, în prezenţa catalizatorului de nichel, un mol de benzen adiţionează 3 moli de H_2, conform ecuaţiei reacţiei chimice:



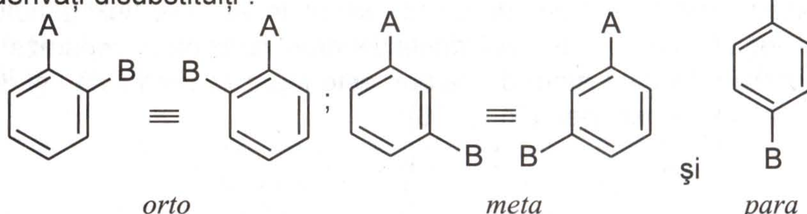
benzen ciclohexan.



Friederich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896)

Proprietăţi care vin în contradicţie cu structura *Kekulé* a benzenului

1. Formula lui *Kekulé* prevede existenţa a 5 izomeri disubstituiţi ai benzenului. În realitate benzenul conduce la numai 3 derivaţi disubstituiţi :



orto *meta* *para*

2. După formula lui *Kekulé*, cu 3 duble legături, benzenul ar trebui să aibă un caracter pronunţat nesaturat, să dea toate reacţiile caracteristice alchenelor.

În realitate, *benzenul se comportă ca o hidrocarbură având caracter saturat:* participă uşor la reacţii de substituţie şi nu se oxidează cu $KMnO_4$, nu reacţionează cu apa de brom, nu polimerizează. În puţine reacţii manifestă caracter slab nesaturat participând la reacţii de adiţie, numai în condiţii energice (vezi adiţia H_2).

3. Dacă se ține seama de lungimea legăturilor dintre atomii de carbon, conform formulei lui *Kekulé*, ciclul benzenic ar trebui să conțină trei legături simple C-C cu lungimea de 1,54 Å și trei legături duble C=C cu lungimea de 1,33 Å .

Studiul benzenului prin metoda difracției razelor X arată că distanțele dintre doi atomi de carbon vecini sunt egale și anume au valoarea de 1,39 Å intermediară între lungimile legăturilor C – C și C = C (vezi fig. 2. 87). Această valoare se regăsește și la omologii sau derivații benzenului.

scade lungimea legăturii dintre atomii de carbon

Alcani > Arene > Alchene

Fig. 2. 87. Lungimile legăturilor dintre 2 atomi de C în hidrocarburi din clase diferite.

Pentru cercul de chimie

Structura reală a benzenului

Recitește explicațiile date la subcapitolul *Alchene* despre formarea legăturii duble.

Cei 6 atomi de C din structura benzenului se leagă între ei prin legături σ: fiecare atom de C participă cu 2 orbitali de tip sp^2 la două legături C – C și cu un alt orbital de tip sp^2 formează cu orbitalul *s* al atomului de H o altă legătură σ. Toate aceste legături σ sunt situate într-un plan. *Cei 6 atomi de C legați prin legături σ formează un ciclu cu formă de hexagon regulat plan.*

Fiecare atom de C din acest ciclu mai are câte un orbital *2p* perpendicular pe planul ciclului. Acești orbitali formează un sistem de legături π. Electronii participanți la legătura π nu sunt localizați între 2 atomi de C; ei sunt *delocalizați* și formează un ,,nor" de electroni situate de o parte și de alta a planului legăturilor σ (vezi fig. 2. 88).

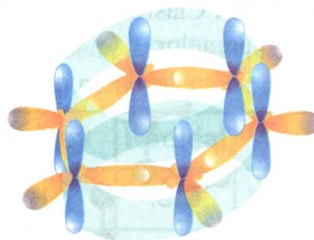


Fig. 2. 88. Structura reală a benzenului.

Structura reală a benzenului a fost determinată prin metode de analiză structurală care folosesc raze X, spectre în domeniul infraroșu, IR, și alte metode fizice de cercetare.

S-a stabilit că benzenul are o structură simetrică sub formă de *hexagon regulat și plan*, cu *laturi egale* și unghiuri de 120°. Lungimea legăturilor dintre doi atomi de carbon este de 1,39 Å și a legăturilor C - H de 1,09 Å (fig. 2. 89).

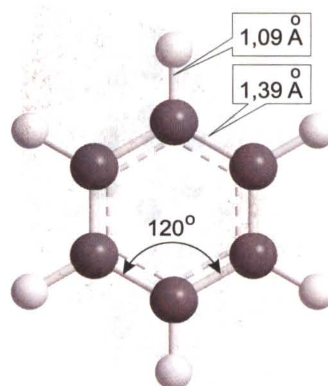
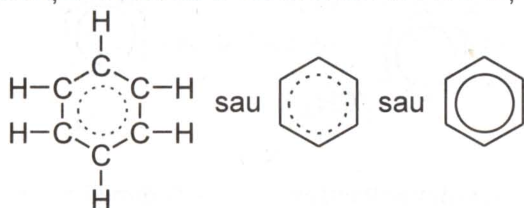


Fig. 2. 89. Reprezentarea moleculei de benzen (model deschis).

Echivalența legăturilor dintre atomii de carbon se datorează faptului că *electronii π nu sunt localizați* între anumiți atomi de carbon; ei *sunt delocalizați și distribuiți uniform pe întregul ciclu* (conjugarea electronilor π - vezi fig. 2. 89) ca un nor, de o parte și de alta a acestuia (vezi fig. 2. 90).

Formulele de structură plană ale moleculei benzenului indică repartiția uniformă a electronilor π între toți atomi de carbon:



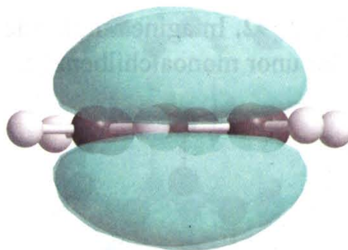


Fig. 2. 90. Modelarea norului de electronii π de ambele părți ale planului ciclului.

Această structură explică *stabilitatea chimică* a benzenului, căruia îi sunt caracteristice reacțiile de substituție și nu cele de adiție, polimerizare și oxidare. Astfel de proprietăți chimice sunt proprii ***caracterului aromatic***. Arenele au caracter aromatic.

CLASIFICAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

Hidrocarburile aromatice se împart *după numărul de cicluri* (nuclee) benzenice din moleculă, în (vezi fig. 2. 91):
- hidrocarburi aromatice mononucleare;
- hidrocarburi aromatice polinucleare.

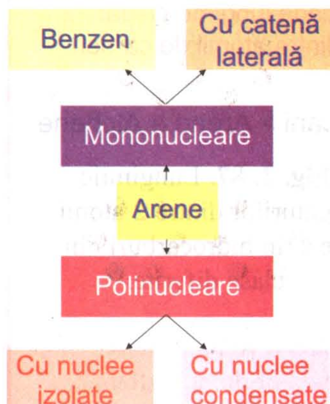
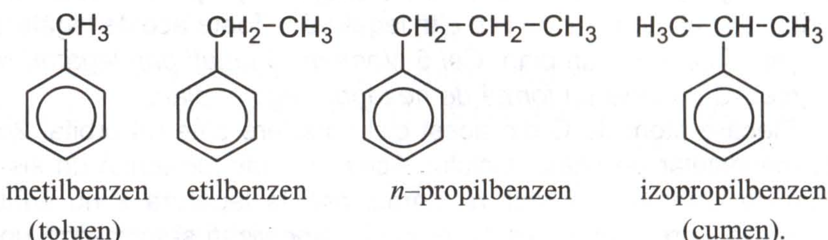


Fig. 2. 91. Clasificarea arenelor.

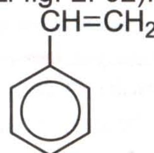
Hidrocarburile aromatice mononucleare conțin un singur ciclu benzenic. Ele pot fi:
- *fără catenă laterală*: benzenul;
- *cu catenă laterală*. Atomi de hidrogen de la atomi de carbon din ciclul benzenic au fost substituiți cu unul sau mai mulți radicali alchil; se numesc *alchilbenzeni* (sau *fenilalcani*, deoarece radicalul C_6H_5 – se numeşte fenil).

Exemplu de derivați alchil monosubstituiți ai benzenului (vezi fig. 2. 92):

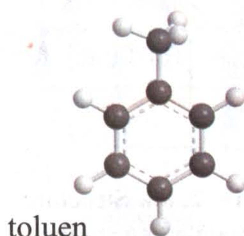


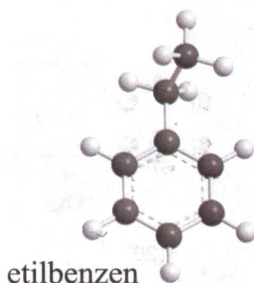
metilbenzen (toluen) etilbenzen *n*–propilbenzen izopropilbenzen (cumen).

Radicalii din catenele laterale pot fi şi nesaturați; de exemplu vinilbenzen sau stiren (vezi fig. 2. 92):



etenilbenzen (vinilbenzen, stiren).





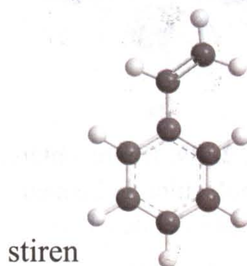
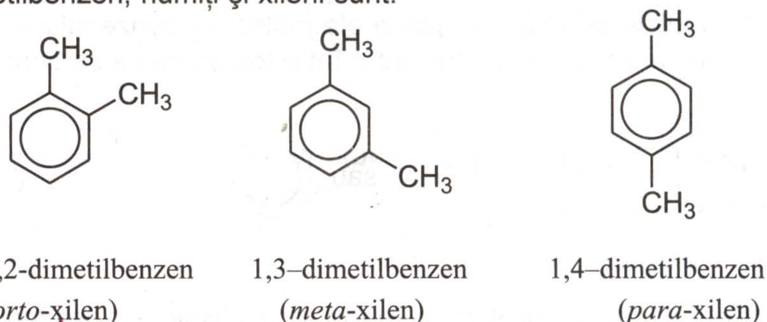


Fig. 2. 92. Imaginea moleculelor unor monoalchilbenzeni.

Denumirea *hidrocarburilor aromatice* se face conform regulilor IUPAC, dar arenele cu cele mai multe aplicații practice au şi *denumiri uzuale*.

În cazul derivaților disubstituiți ai benzenului pozițiile substituenților se marchează prin cifre sau folosind prefixele: *orto* (*o* –), *meta* (*m* –), *para* (*p* –). De exemplu cei trei derivați dimetilbenzen, numiți şi xileni sunt:



1,2-dimetilbenzen (*orto*-xilen) (vezi fig. 2. 93). 1,3–dimetilbenzen (*meta*-xilen) 1,4–dimetilbenzen (*para*-xilen)

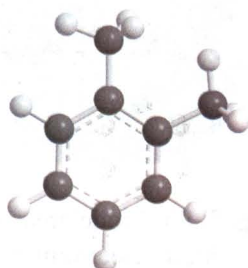
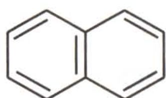
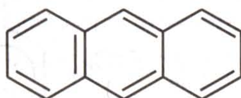


Fig. 2. 93. Imaginea moleculei de o-xilen.

Hidrocarburile aromatice polinucleare conțin două sau mai multe cicluri (nuclee) benzenice care pot fi :

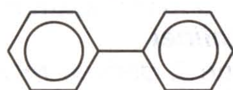
- *condensate*, de exemplu (vezi fig. 2. 94.a):


naftalen (naftalină)


antracen


fenantren;

- *izolate*, de exemplu (vezi fig. 2. 94.b):


difenil.

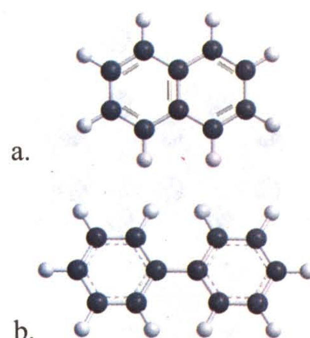


Fig. 2. 94. Reprezentarea moleculelor de: a. naftalină; b. difenil.

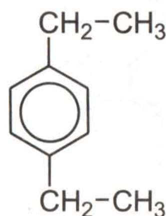
Radicalii** proveniți de la arene* se numesc ***aril, Ar – . Numele câtorva radicali proveniți de la arene sunt date în tabelul 2.9.

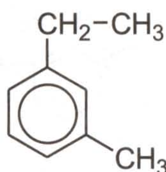
Tabelul 2.9. Numele câtorva radicali monovalenți de la arene.

Formulă	Radical	Arenă
$C_6H_5^-$	fenil	benzen
$C_6H_5{-}CH_2^-$	benzil	toluen
$C_{10}H_7^-$	naftil	naftalină

Exercițiu

Denumeşte următoarele hidrocarburi aromatice:





PROPRIETĂȚI CHIMICE

Hidrocarburile aromatice participă la reacții de substituție, de adiție şi de oxidare care pot avea loc, atât la nucleul benzenic, cât şi la catena laterală.

REACȚII LA NUCLEU

Reacții de substituție

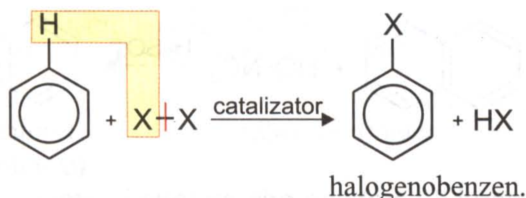
Exercițiu

Defineşte reacția de substituție învățată la capitolul *Alcani*.

Reacția de halogenare

În *reacția de halogenare a arenelor la nucleu*, un atom de hidrogen legat de un atom de carbon din ciclul aromatic este substituit cu un atom de halogen, X. Se formează ***derivați halogenați aromatici***, Ar – X, unde X = Cl, Br, I.

○ ***Halogenarea benzenului*** prin reacție de substituție se face în prezență de catalizatori: $FeCl_3$, $FeBr_3$, sau $AlCl_3$ pentru Cl_2 şi Br_2 şi HNO_3 pentru I_2 (vezi fig. 2. 95):



halogenobenzen.

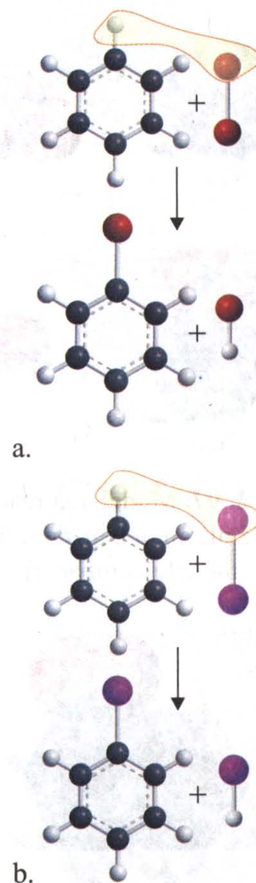
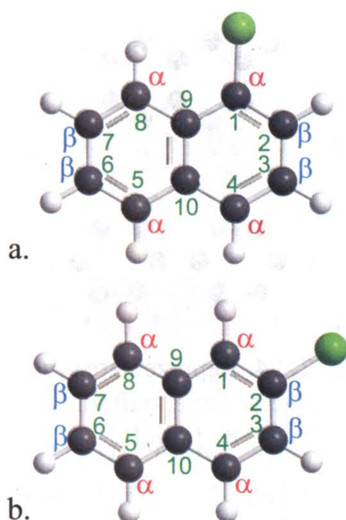


Fig. 2. 95. Modelarea reacției de substituție a benzenului cu: a. brom; b. iod.



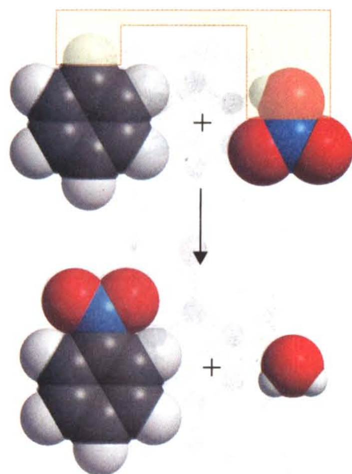
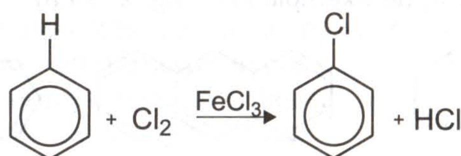


Fig. 2. 96. Imaginea moleculelor de:
a. α–cloronaftalină;
b. β–cloronaftalină.

Exerciții

1. Scrie ecuația reacției chimice de clorurare a benzenului.
Rezolvare:

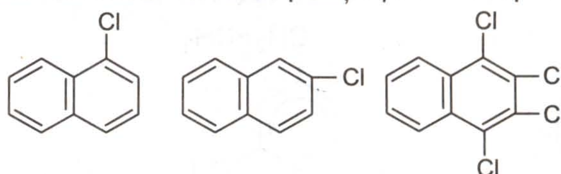


clorobenzen.

2. Scrie ecuația reacției chimice de iodurare a benzenului.

❍ ***Halogenarea naftalinei***

Teoretic, se pot obține 2 *derivați monohalogenați diferiți*, în funcție de *poziția atomului de carbon* la care s-a făcut substituția H cu halogen: cele 8 grupe – CH – nu sunt toate echivalente între ele; sunt *echivalente* numai *pozițiile* 1, 4, 5, 8, care se notează cu α, precum și *pozițiile* 2, 3, 6, 7, care se notează cu β (fig. 2. 96). Naftalina poate avea 2 derivați monosubstituiți: α și β. Poziția α este mai reactivă decât poziția β. În mod practic:



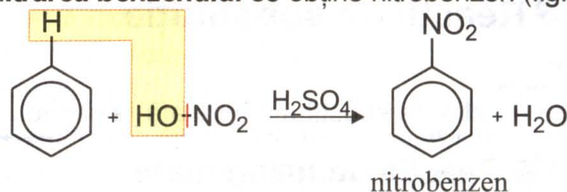
α–cloronaftalină (neizolabil) β–cloronaftalină (nu se obține direct) 1,2,3,4-tetracloronaftalina (produs final de reacție)

Reacția de nitrare

Prin *reacția de nitrare a arenelor* un atom de hidrogen de la un atom de carbon din nucleul aromatic este substituit cu o grupă *nitro*, – NO_2. Se obțin ***nitroderivați*** *ai arenelor*, Ar – NO_2.

Nitrarea arenelor la nucleu se face cu un amestec de acid azotic concentrat și acid sulfuric concentrat numit *amestec sulfonitric*.

❍ Prin ***nitrarea benzenului*** se obține nitrobenzen (fig. 2. 97):

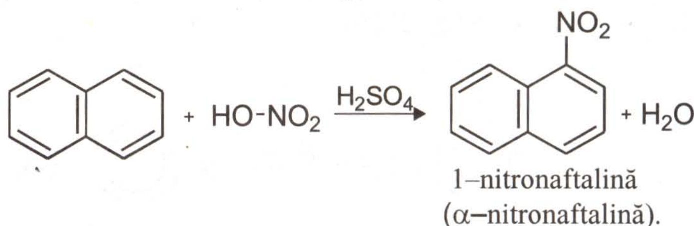


nitrobenzen

(pentru a înțelege mai ușor reacția s-a scris HNO_3 în forma HO – NO_2).

Nitrobenzenul, compus toxic, a fost folosit la parfumarea săpunurilor sub numele de *esență de Mirban*, datorită mirosului său de migdale amare.

❍ Prin ***nitrarea naftalinei*** cu amestec sulfonitric se obține izomerul α–nitronaftalina (vezi fig. 2. 98):



1–nitronaftalină (α–nitronaftalină).

Izomerul β se obține prin metode indirecte.

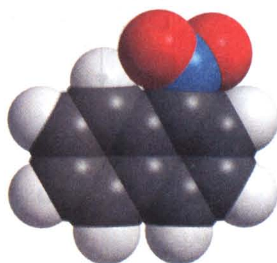


Fig. 2. 97. Modelarea reacției de nitrare a benzenului (modele compacte).

Fig. 2. 98. Imaginea α–nitronaftalinei (model compact).

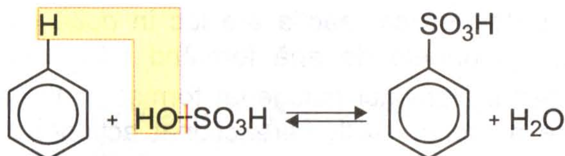
Reacția de sulfonare

Prin *reacția de sulfonare a arenelor* un atom de hidrogen de la un atom de carbon din nucleul aromatic este substituit cu o grupare *sulfonică*, – SO_3H. Se obțin ***acizi arilsulfonici***, Ar – SO_3H.

Spre deosebire de nitrare și halogenare, *reacția de sulfonare este o reacție reversibilă.*

Sulfonarea arenelor se face cu acid sulfuric concentrat sau cu *oleum* (H_2SO_4 concentrat care conține SO_3).

❍ ***Sulfonarea benzenului*** conduce la *acid benzensulfonic* (vezi fig. 2. 99.b.):



acid benzensulfonic

în care HO – SO_3H este o variantă de scriere a formulei acidului sulfuric, H_2SO_4 (vezi fig. 2. 99. a).

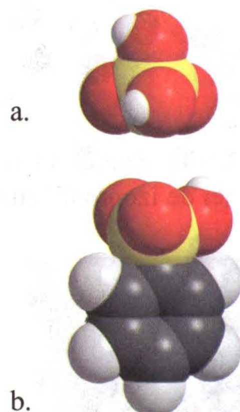
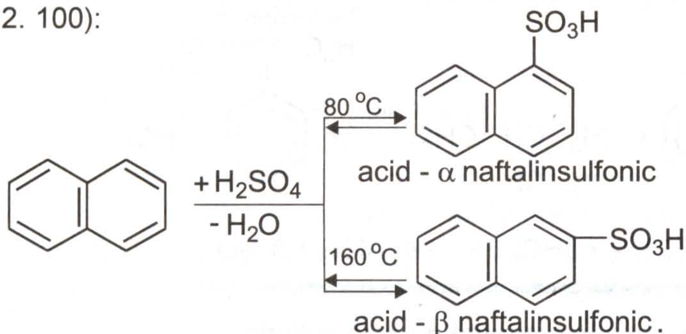


Fig. 2. 99. Imaginea moleculelor: a. acidului sulfuric; b. acidului benzensulfonic (modele compacte).

❍ ***Sulfonarea naftalinei***

Prin sulfonarea naftalinei se poate obține, *în funcție de temperatură*, acid α-naftalinsulfonic sau acid β- naftalinsulfonic (vezi fig. 2. 100):



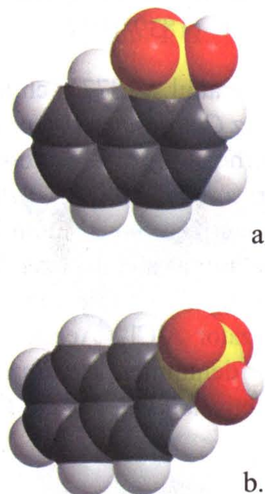


Fig. 2. 100. Imaginea moleculelor de: a. acid α-naftalinsulfonic; b. acid β-naftalinsulfonic (modele compacte).

Reacția de alchilare *Friedel-Crafts*

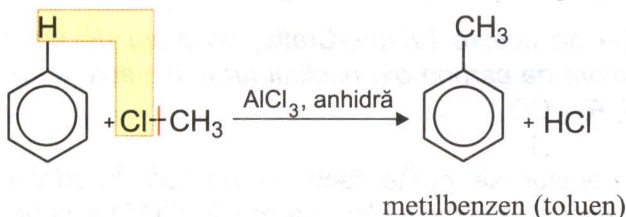
Substituția hidrogenului de la atomi de carbon din nucleele aromatice cu un radical alchil se numește reacție de alchilare Friedel-Crafts.

Prin reacțiile de alchilare a arenelor se obțin ***arene cu catenă laterală***.

Alchilarea arenelor se poate face cu: derivați halogenați, R – X, alchene sau alcooli, R – OH.

Exemple de reacții de alchilare a benzenului:

- *cu derivați halogenați* în prezență de $AlCl_3$ anhidră:



metilbenzen (toluen)



Charles Friedel (1832-1899).

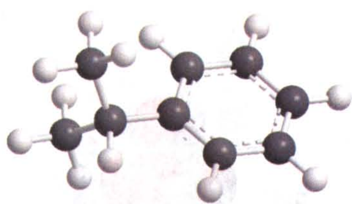


Fig. 2. 101. Reprezentarea moleculei de izopropilbenzen.



James Mason Crafts (1839-1917).

În anul 1877 chimistul francez *Charles Friedel*, profesor la Sorbona și colaboratorul său american *James M. Crafts* au descoperit o nouă metodă de preparare a alchilbenzenilor și acilbenzenilor folosind drept catalizator $AlCl_3$. Aceste reacții sunt denumite *alchilarea* și respectiv *acilarea Friedel-Crafts*.

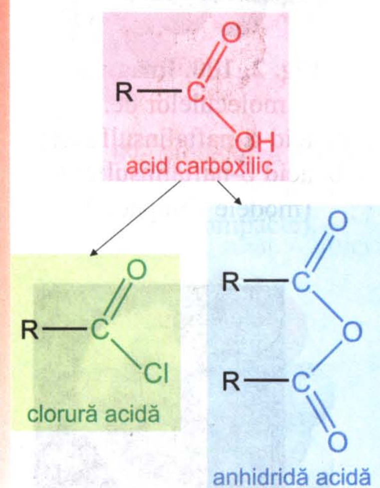
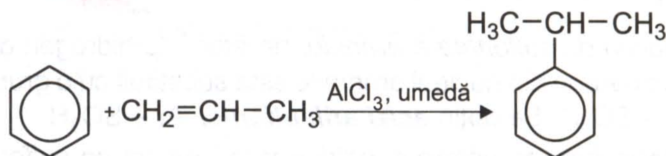


Fig. 2. 102. Formulele generale ale acidului carboxilic, clorurii acide și anhidridei acide.

- *cu alchene* în prezență de $AlCl_3$ umedă:



izopropilbenzen.

Imaginea moleculei de izopropilbenzen (model deschis) este reprezentată în fig. 2. 101.

Pentru cercul de chimie

Alchilarea arenelor cu alchene se face în prezență de $AlCl_3$ umedă. Se poate considera că reacția are loc în *două etape*: $AlCl_3$ reacționează cu urmele de apă formând HCl care se adiționează la alchenă. Derivatul halogenat format participă la reacția de alchilare a arenei. $AlCl_3$ nereacționat acționează în reacția de alchilare drept catalizator. Ecuațiile reacțiilor chimice sunt:

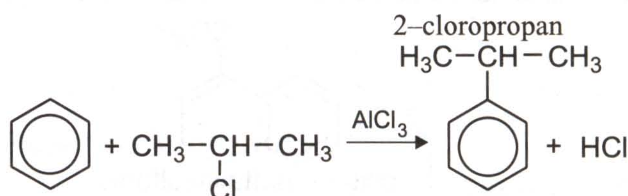


$$AlCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3HCl$$



$$CH_2{=}CH-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3$$

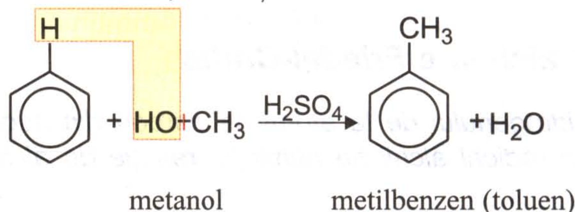
2–cloropropan





$$Al(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

- *cu alcooli* în prezență de acid sulfuric:



metanol   metilbenzen (toluen)

Exercițiu

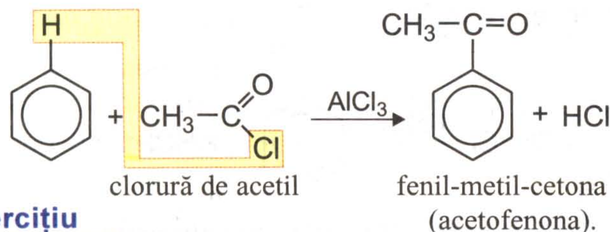
Scrie ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate obține etilbenzen, folosind: a) un derivat halogenat; b) o alchenă; c) un alcool.

Reacția de acilare *Friedel-Crafts*

Prin reacție de acilare Friedel-Crafts, un atom de hidrogen legat de un atom de carbon din nucleul aromatic este substituit cu grupa acil, R – CO.
                                    |

Acilarea arenelor se poate face cu *derivați funcționali ai acizilor carboxilici*, de exemplu *cloruri acide,* R–COCl și *anhidride* ale acizilor carboxilici $(R–CO)_2O$ (vezi fig. 2. 102), în prezență de

catalizator $AlCl_3$; exemplu:



Exerciţiu

Scrie ecuaţia reacţiei de acilare *Friedel-Crafts* prin care se obţine etil-fenil-cetona, $CH_3-CH_2-C=O$ din benzen.



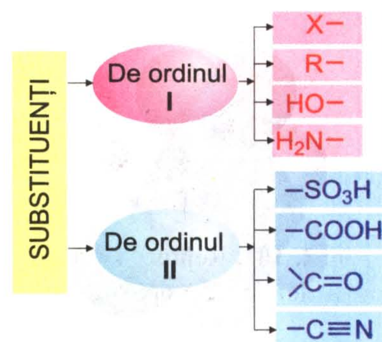


Fig. 2. 103. Clasificarea substituenţilor.

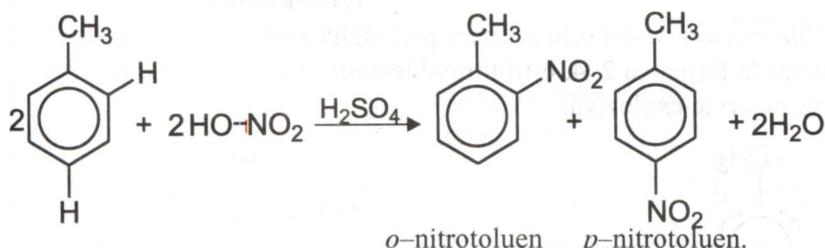
Orientarea substituenţilor pe nucleul benzenic

În cazul în care derivaţii monosubstituiţi ai benzenului sunt supuşi, la rândul lor, unor reacţii de substituţie, *poziţia în care intră al doilea substituent* nu este întâmplătoare, ci ea *este dirijată prin natura primului substituent* (a celui care există legat de un atom de carbon din ciclul benzenic, adică *preexistent*).

Substituenţii preexistenţi *pe nucleul aromatic* se împart în două categorii (vezi fig. 2. 103):

■ ***Substituenţi de ordinul I***, care *orientează cel de-al doilea substituent în poziţiile orto, o-*, şi *para, p-* (vezi fig. 2. 104). Din această categorie fac parte: halogenii (–F, –Cl, –Br, –I), grupele: alchil, –R, ($-CH_3$,$-CH_2-CH_3$ ş.a), hidroxil, –OH, amino, $-NH_2$.

De exemplu, la nitrarea toluenului se obţine un amestec de *o*-nitrotoluen şi *p*-nitrotoluen (vezi fig. 2. 105):



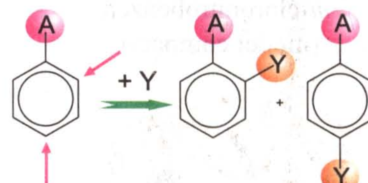


Fig. 2. 104. Orientarea celui de al 2-lea substituent, Y în *o*- şi *p*- de către substituenţi de ordinul I, A.

Substituenţii de ordinul I, cu excepţia halogenilor, activează nucleul benzenic pe care se află, astfel încât reacţiile de substituţie decurg mai uşor decât pe nucleul benzenic nesubstituit.

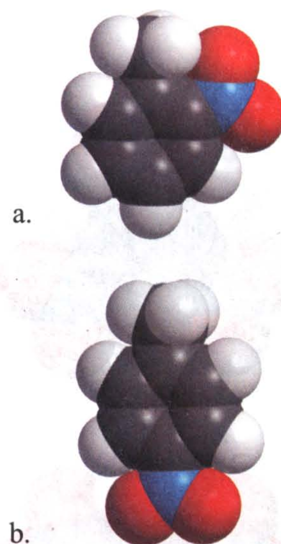


Fig. 2. 105. Imaginea moleculelor de: a. *o*-nitrotoluen; b. *p*-nitrotoluen (modele compacte).

Exerciţiu

Scrie ecuaţia reacţiei chimice de alchilare a clorobenzenului cu clorometan (clorură de metil) CH_3-Cl.

■ ***Substituenţi de ordinul II***, care *orientează cel de-al doilea substituent în poziţia meta, m-* (vezi fig. 2. 106). Dintre aceştia fac parte grupele: nitro, $-NO_2$, sulfonică, $-SO_3H$, carboxil, –COOH, carbonil, >C=O , nitril, –CN.

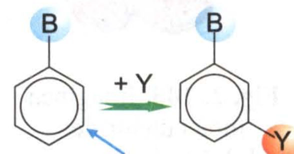


Fig. 2. 106. Orientarea celui de al 2-lea substituent, Y în poziţia *m*- de către substituenţii de ordinul II, B.

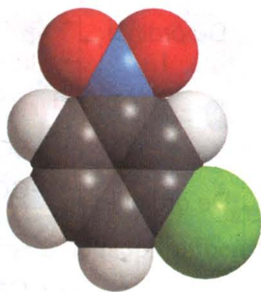
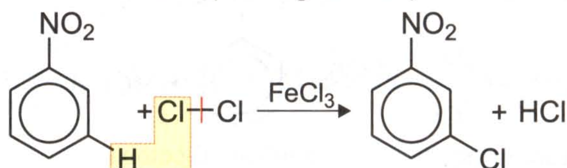


Fig. 2. 107. Imaginea moleculei de *m*-cloronitrobenzen (model compact).

De exemplu, prin *clorurarea nitrobenzenului* se obține *m*-cloronitrobenzen (vezi fig. 2. 107):



meta–cloronitrobenzen.

Substituenții de ordinul II dezactivează nucleul benzenic pe care se află, astfel încât reacțiile de substituție decurg mai greu decât pe nucleul benzenic nesubstituit.

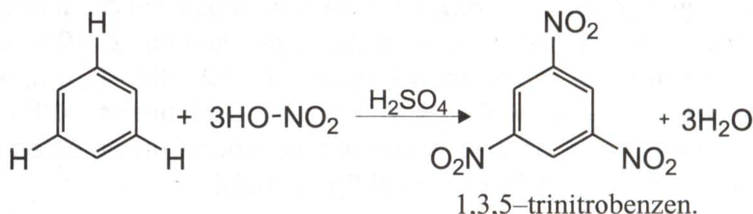
Exercițiu

Scrie ecuația reacției chimice de alchilare a acidului benzensulfonic cu etenă.

Pentru cercul de chimie

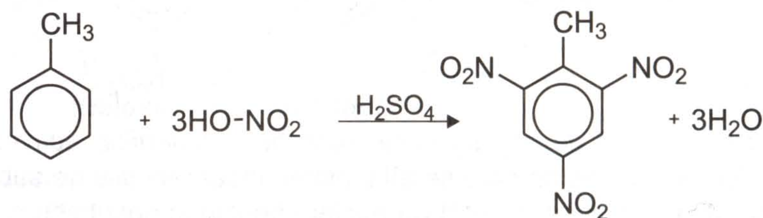
Un nucleu benzenic poate fi substituit cu 1, 2 sau chiar mai mulți substituenți.

Pe nucleul benzenului se pot introduce maximum 6 atomi de halogen, –X și până la trei grupe alchil, –R, nitro, $-NO_2$, acid sulfonic, $-SO_3H$. Prin *nitrarea benzenului* cu amestec sulfonitric în *exces* se obține trinitrobenzen (vezi fig. 2. 108. a.):



1,3,5–trinitrobenzen.

Nitrarea toluenului prin acțiunea prelungită a amestecului sulfonitric conduce la formarea 2, 4, 6-trinitrotoluenului (*trotilul*), care este o substanță puternic explozivă:



2,4,6-trinitrotoluen.

Trinitrotoluenul, TNT (vezi fig. 2. 108.b.) este întrebuințat în amestec cu azotatul de amoniu, NH_4NO_3, ca explozibil (folosit mai ales în exploatările miniere).

Substanțele explozibile se descompun (prin încălzire și lovire) cu formarea unui volum mare de compuși în stare gazoasă și cu degajarea unei mari cantități de energie. De exemplu, ecuația reacției chimice care are loc la explozia trotilului este:



$$4C_7H_5N_3O_{6(g)} + 21O_{2(g)} \longrightarrow 28CO_{2(g)} + 10H_2O_{(g)} + 6N_{2(g)} + Q$$

a.

b.

Fig. 2. 108. Imaginea moleculelor de:
a. 1,3,5-trinitrobenzen;
b. 2,4,6-trinitrotoluen
(modele compacte).

Exercițiu

1. Explică de ce grupele $-NO_2$ intră în pozițiile 1, 3 şi 5 pe nucleul benzenic nesubstituit.
2. Explică de ce grupările $-NO_2$ intră în pozițiile 2, 4, 6 pe nucleul benzenic din toluen.

Rezolvare:

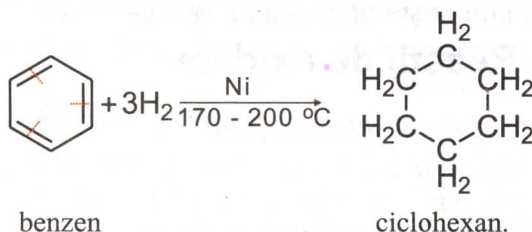
1. Gruparea nitro, $-NO_2$ este substituent de ordinul II.
2. Radicalul alchil, $-CH_3$ este substituent de ordinul I.

Reacții de adiție

Hidrocarburile aromatice participă la *reacții de adiție numai în condiții energice.*

Adiția hidrogenului

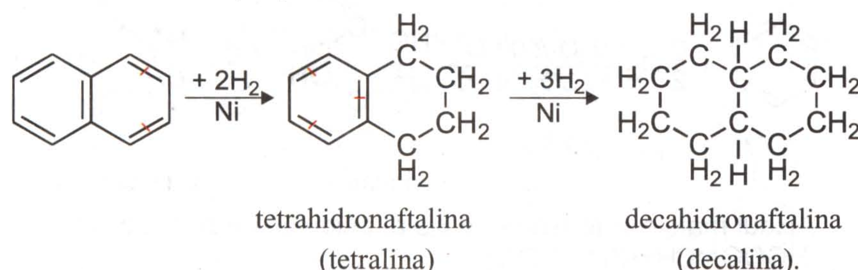
○ ***Benzenul** adiționează hidrogen* în prezența catalizatorilor de nichel, Ni, la 200°C transformându-se în *hidrocarbura ciclică saturată* ciclohexan:



Exercițiu

Calculează volumul de hidrogen (c.n.) care poate fi adiționat la 2 moli de benzen.

○ *Adiția hidrogenului la **naftalină*** are loc în *două etape* (ciclurile benzenice se hidrogenează pe rând), în prezență de catalizatori de: Ni, Pt, Pd:



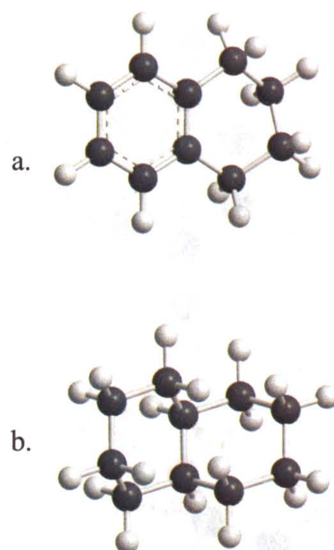


Fig. 2. 109. Imaginea moleculelor de:
a. tetralină;
b. decalină
(modele deschise).

Tetralina şi decalina (vezi fig. 2. 109) sunt lichide utilizate ca dizolvanți şi carburanți.

Naftalina participă mai uşor la reacții de adiție, ceea ce arată că are un caracter aromatic mai slab decât benzenul.

În seria hidrocarburilor aromatice polinucleare cu nuclee condensate, *caracterul aromatic scade odată cu creşterea numărului de nuclee condensate* (vezi fig. 2. 110).

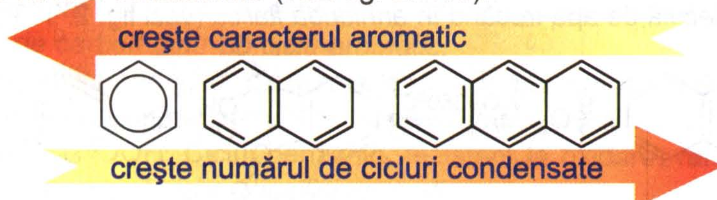


Fig. 2. 110. Variația caracterului aromatic în funcție de numărul de nuclee condensate.

Adiţia halogenilor

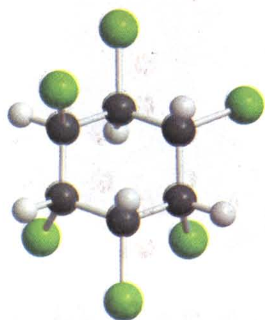
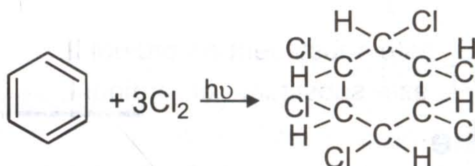


Fig. 2. 111. Imaginea moleculei de H.C.H.

Clorul şi bromul se adiţionează la benzen în prezenţa radiaţiilor ultraviolete sau a luminii solare (sau termic). Prin acţiunea clorului asupra benzenului, în prezenţa luminii solare (*clorurare fotochimică*), se obţine 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexan (H.C.H):



1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexan (H.C.H.).

Hexacloranul sau *gamexanul*, unul dintre izomerii compusului 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexan (vezi fig. 2. 111) este folosit ca insecticid.

Exerciţiu

Scrie ecuaţia reacţiei chimice de adiţie a bromului la benzen şi denumeşte produsul de reacţie.

Reacţii de oxidare

Oxidarea benzenului

Benzenul are o mare stabilitate termică şi este foarte *rezistent la acţiunea agenţilor oxidanţi obişnuiţi*. El se oxidează numai la temperatură ridicată, în prezenţă de catalizator, cu *ruperea ciclului*.

La 500°C, în prezenţa pentaoxidului de vanadiu, V_2O_5, benzenul se oxidează şi se formează *acid maleic*; la temperatura de reacţie acidul maleic elimină o moleculă de apă trecând în *anhidrida maleică* (vezi fig. 2. 112):

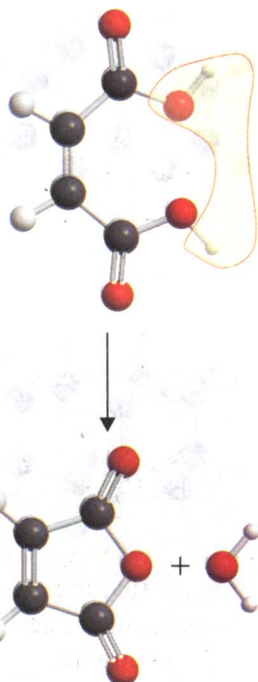
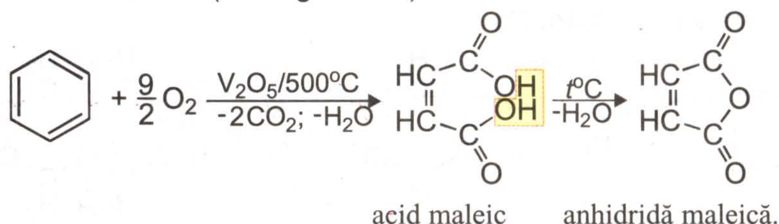


Fig. 2. 112. Modelarea reacţiei de obţinere a anhidridei maleice.



acid maleic anhidridă maleică.

Acidul maleic este izomerul *cis* al acidului 1,4-butendioic: HOOC=CH−CH=COOH.

Izomerul *trans* al aceluiaşi acid se numeşte acid fumaric, nu se obţine la oxidarea benzenului şi nu poate forma anhidridă.

Oxidarea naftalinei

Naftalina, cu un caracter aromatic mai slab decât benzenul (vezi pag. 81) se oxidează la temperatură ceva mai mică, dar tot *cu ruperea unuia din cicluri*; se formează *acid ftalic*, care poate elimina o moleculă de apă trecând în *anhidridă ftalică* (vezi fig. 2. 113):

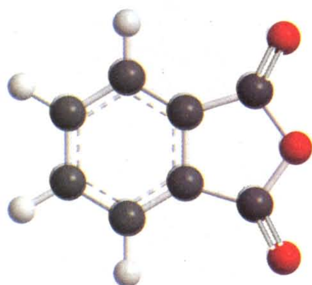
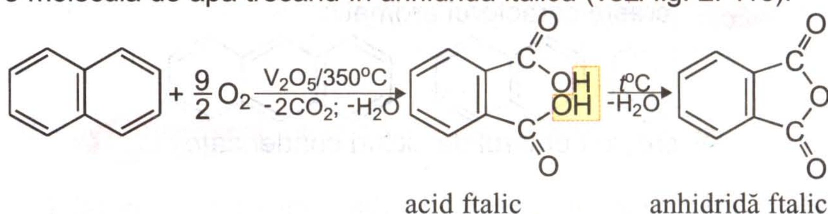


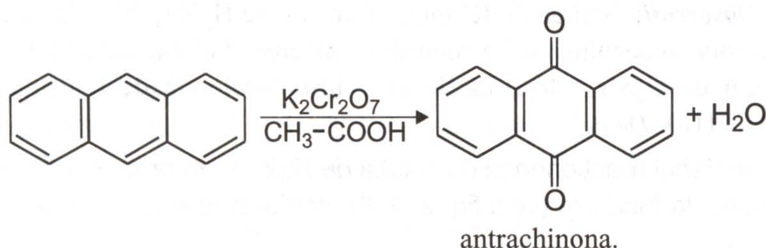
Fig. 2. 113. Reprezentarea moleculei de anhidridă ftalică.



acid ftalic anhidridă ftalică

❍ *Oxidarea antracenului*

Antracenul are caracter aromatic mai slab decât naftalina (vezi pag. 81) şi de aceea *se poate oxida* mult mai uşor, chiar *cu agenţi oxidanţi*: $K_2Cr_2O_7$ în prezenţă de CH_3–COOH; oxidarea are loc la atomi de carbon din ciclul din mijloc, *fără ruperea* acestuia:



antrachinona.

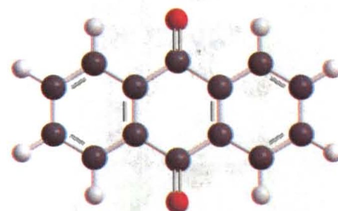


Fig. 2. 114. Imaginea moleculei de antrachinonă.

Antrachinona (vezi fig. 2. 114) se foloseşte în industria coloranţilor sintetici (clasa coloranţilor antrachinonici).

Exerciţiu

În industrie se obţine antrachinonă prin oxidarea antracenului, trecând vapori de antracen, cu aer, peste catalizator de pentaoxid de vanadiu la 300^{0}C. Scrie ecuaţia acestei reacţii chimice.

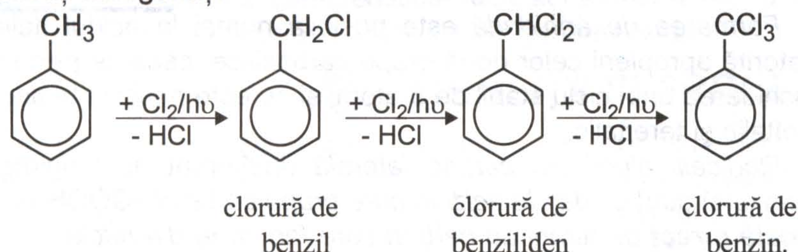
REACŢII LA CATENA LATERALĂ

Hidrocarburile aromatice care au catenă laterală participă atât la reacţii chimice caracteristice nucleului aromatic, cât şi la reacţii care au loc la catena laterală. În continuare sunt ilustrate reacţiile la catena laterală.

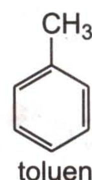
Halogenarea în poziţia benzilică

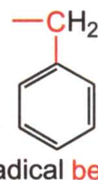
Poziţia vecină nucleului aromatic din catena laterală a hidrocarburilor aromatice este numită *poziţie benzilică* (fig. 2. 115).

Clorurarea toluenului în prezenţa luminii are loc la **catena laterală** şi *nu la nucleul aromatic*, rezultând un amestec de derivaţi halogenaţi:



clorură de benzil | clorură de benziliden | clorură de benzin.





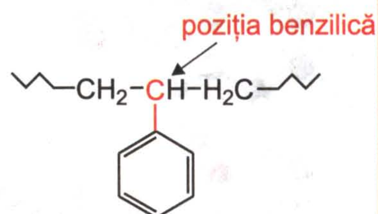


Fig. 2. 115. Poziţia benzilică şi radicalul benzil.

Oxidarea la catena laterală

În prezenţa agenţilor oxidanţi sau a oxigenului molecular (şi catalizatori) are loc *oxidarea catenei laterale* (alchil) *legată de un atom de carbon dintr-un ciclu aromatic.*

În condiţii energice, cu permanganat de potasiu în mediu de acid sulfuric, catena laterală *alchil se oxidează până la gruparea carboxil*, –COOH. Ciclul benzenic, rezistent la oxidare, rămâne intact. Se obţin *acizi carboxilici aromatici.*

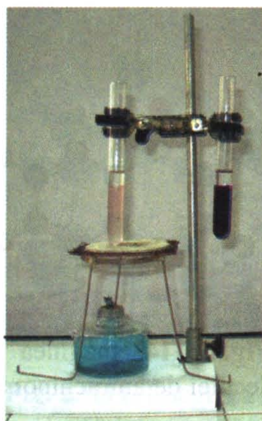


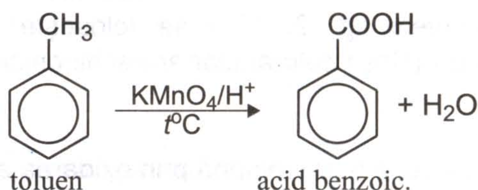
Fig. 2. 116. Oxidarea toluenului.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

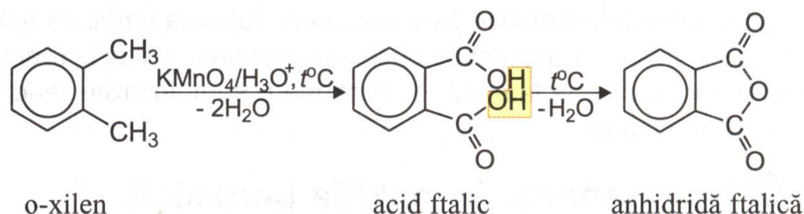
Mod de lucru. În două eprubete pune câte 3 mL soluţie de $KMnO_4$ 1% şi 2 mL soluţie H_2SO_4 20%. Încălzeşte cu grijă numai una din eprubete. Introdu în ambele eprubete câte 2 mL de toluen. Ce observi?

Observaţii. Soluţia de $KMnO_4$, în mediu de H_2SO_4 20%, la rece, în prezenţa toluenului nu îşi modifică culoarea. Soluţia de $KMnO_4$, în mediu de H_2SO_4 20%, încălzită, a fost decolorată de toluen (vezi fig. 2. 116). *De ce?*

Toluenul reacţionează cu soluţia de $KMnO_4$, în prezenţă de acid sulfuric, la încălzire (vezi fig. 2. 116), conform reacţiei chimice:



Când pe nucleul aromatic există *două grupe alchil, se oxidează amândouă.* De exemplu, prin oxidarea *o*-xilenului se obţine *acid ftalic* care poate elimina o moleculă de apă trecând în *anhidridă ftalică* (vezi fig. 2. 113):

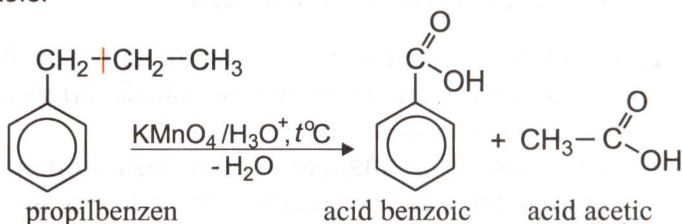


Exerciţiu

Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice de oxidare a *m*-xilenului şi a *p*-xilenului cu oxigen molecular în prezenţă de catalizatori, ştiind că se obţin acizii carboxilici corespunzători: acid izoflalic şi acid tereftalic (vezi fig. 2. 117).

Formarea de anhidridă este posibilă numai la acidul ftalic, datorită apropierii celor două grupe carboxilice, ceea ce permite închiderea unui ciclu stabil de 5 atomi şi nu este posibilă la acizii izoftalic şi tereftalic.

Radicalii alchil din catena laterală (indiferent de lungimea acesteia) *sunt oxidaţi la acizi în care grupa carboxil* –COOH *este legată* ***direct*** *de atomi de carbon care fac parte din nucleul aromatic*; de exemplu, la oxidarea propilbenzenului se obţine acid benzoic:



Dacă în poziţia benzilică a catenei laterale nu există hidrogen, oxidarea cu agenţi oxidanţi nu poate avea loc.

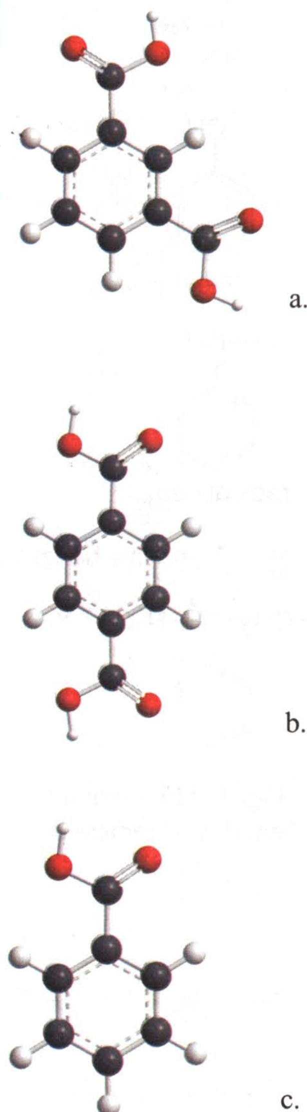


Fig. 2. 117. Imaginile moleculelor de:
a. acid izoftalic;
b. acid tereftalic;
c. acid benzoic.

Oxidarea catenei laterale a alchilbenzenilor este importantă în anumite *procese metabolice*. Astfel, vaporii de toluen sunt mult mai puțin toxici decât cei de benzen.

Toluenul care a intrat în organism poate fi oxidat (în prezența unei enzime prezentă în ficat) la acid benzoic ușor de eliminat prin urină.

Benzenul, lipsit de catenă laterală, nu poate fi oxidat și în prezența aceleiași enzime este capabil să producă mutații în ADN.

Aceasta ar putea fi o explicație a faptului că benzenul și alte hidrocarburi aromatice fără catenă laterală sunt cancerigene iar toluenul, nu.

Aplicații practice ale unor hidrocarburi aromatice

Câteva dintre hidrocarburile aromatice: benzenul, toluenul și naftalina au aplicații practice importante, fie ca atare, fie prin compușii chimici la care conduc prin procese industriale.

În fig. 2. 118 sunt prezentate schematic principalele direcții de întrebuințare a acestora.

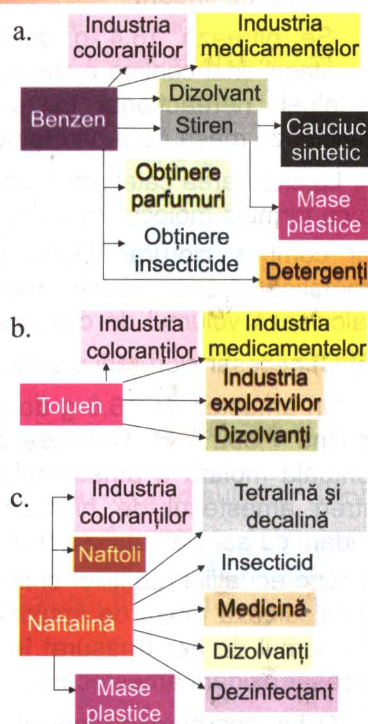


Fig. 2. 118. Aplicații practice ale unor arene: a. benzen; b. toluen; c. naftalină.

Concluzii

❑ Arenele (hidrocarburi aromatice) sunt hidrocarburile care conțin în moleculă unul sau mai multe cicluri (nuclee) benzenice.

❑ Hidrocarburile aromatice se împart în hidrocarburi aromatice mononucleare și hidrocarburi aromatice polinucleare.

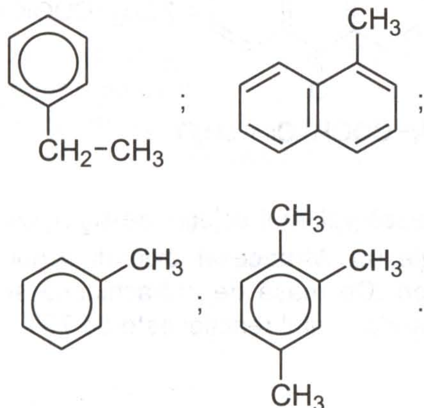
❑ Caracterul aromatic scade odată cu creșterea numărului de nuclee benzenice condensate.

❑ Arenele participă la reacții chimice proprii caracterului aromatic: dau ușor reacții de substituție (halogenare, nitrare, sulfonare, alchilare, acilare) și numai în condiții energice dau reacții de adiție (hidrogenare, halogenare). Nu polimerizează și nu se oxidează cu $KMnO_4$ în soluție neutră.

❑ Hidrocarburile aromatice care au catenă laterală participă atât la reacții chimice caracteristice nucleului aromatic, cât și la reacții care au loc la catena laterală (halogenare, oxidare).

EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. a) Denumește următoarele hidrocarburi aromatice:



b) Scrie formulele de structură ale compușilor: 1,2-dimetilbenzen, naftalina, 1,3,5-trinitrotoluen, clorobenzen.

2 Se monoclorurează catalitic 200 cm^3 benzen (ρ = 0,88 g / cm^3). Știind că reacția are loc cu un randament de 70% se cere:

a) calculează volumul de clor necesar reacției, măsurat în condiții normale;

b) calculează masa de clorobenzen obținută și compoziția procentuală a clorobenzenului, în procente masice.

3. Scrie ecuația reacției chimice de obținere a trinitrotoluenului din toluen. Care este masa de acid azotic de concentrație 70% necesară obținerii a 2 kg trinitrotoluen?

4. La arderea unui mol de hidrocarbură aromatică mononucleară, A, se obțin 352 g de CO_2 şi 90 g de H_2O. Determină formula moleculară a hidrocarburii A şi scrie formulele de structură ale hidrocarburilor aromatice izomere cu A.

5*. Lindanul, insecticid foarte puternic, este un izomer al hexaclorociclohexanului, în care se găseşte în procent de 13%. Se cere:

a) scrie ecuația reacției chimice de obținere a hexaclorociclohexanului;

b) calculează masa de benzen necesară obținerii a 151,32 kg de lindan.

6*. Se nitrează 18,4 g de toluen. Ştiind că amestecul final conține o-nitrotoluen, p-nitrotoluen şi toluen nereacționat în raport molar 1:3:1, calculează masa de *p*-nitrotoluen obținută.

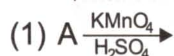
7*. La clorurarea catalitică a unui compus aromatic cu formula moleculară C_8H_{10} se obține un singur compus clorurat. Denumeşte hidrocarbura aromatică şi scrie ecuația reacției de clorurare. Calculează volumul de clor (măsurat la 1 atm şi 25°C) necesar clorurării a 2 moli de hidrocarbură.

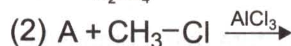
8*. Un amestec de 46,8 g de *o*-xilen şi naftalină conține 7,692% H. Calculează compoziția procentuală molară a amestecului de hidrocarburi. Întreg amestecul de hidrocarburi este supus oxidării cu aer pe catalizator de V_2O_5. Se cere:

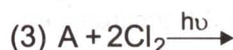
a) scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc;

b) calculează masa de anhidridă ftalică obținută şi volumul de aer (măsurat în condiții normale), necesar oxidării amestecului.

9*. O hidrocarbură aromatică mononucleară, A, conține 8,69% H. Determină formula moleculară a hidrocarburii şi completează următoarele ecuații ale reacțiilor chimice:

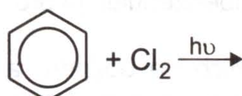


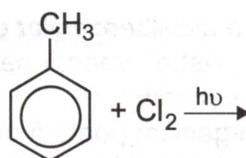




Ştiind că acidul clorhidric obținut în reacția (3), dizolvat în apă formează 2 L de soluție de concentrație 0,1 *M*, calculează masa de hidrocarbură A consumată în această reacție.

10*. Completează ecuațiile reacțiilor chimice şi denumeşte produşii de reacție obținuți:



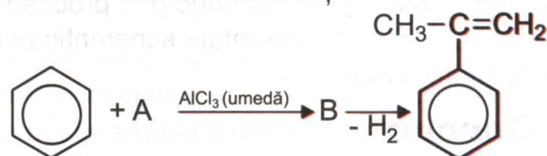


11*. Nitrarea a 312 g de benzen se realizează cu un amestec sulfonitric format din soluție de HNO_3 de concentrație 92% şi soluție de acid sulfuric de concentrație 98%. Ştiind că în amestecul sulfonitric, HNO_3 şi H_2SO_4 se găsesc în raport molar 1:2 şi nu există HNO_3 în exces, se cere:

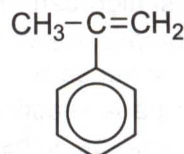
a) calculează masa de amestec sulfonitric necesară nitrării şi masa de acid benzensulfonic obținută;

b) calculează concentrația procentuală a acidului sulfuric rezidual (aflat în soluția finală) după îndepărtarea compusului organic.

12*. Se dă schema de reacții:

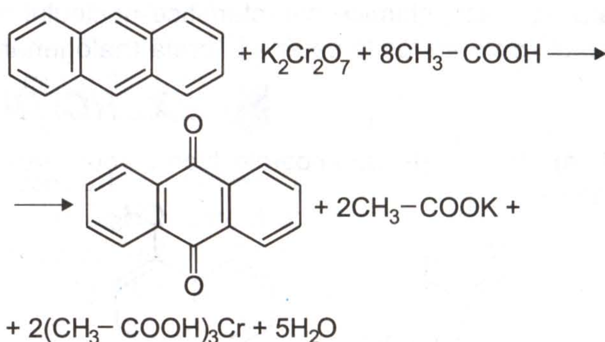


Determină substanțele necunoscute din schemă şi scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare. Calculează masa de α-metilstiren,



obținută din 400 g de benzen cu 22% impurități.

13*. Ecuația reacției chimice de oxidare a antracenului cu $K_2Cr_2O_7$ în prezență de CH_3COOH este:



Calculează volumul soluției de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație 0,2 *M* necesar oxidării a doi moli de antracen. Ce masă de antrachinonă se obține, dacă randamentul reacției este de 70%?

Test 1

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:
1. C_9H_{12}......... fi o hidrocarbură aromatică. (poate / nu poate)
2. Naftalina este o hidrocarbură aromatică ....(mononucleară / polinucleară)
3. Naftalina conține în molecula ei........ atomi de carbon. (10 / 12)
4. Toluenul ....participa la reacții de substituție. (poate / nu poate)

1 punct

II. Încercuieşte afirmația incorectă.
a) Toluenul este o hidrocarbură aromatică mononucleară.
b) Benzenul are în moleculă 12 atomi.
c) Nitrarea benzenului se realizează cu amestec sulfonitric.
d) Benzenul nu poate participa la reacții de substituție.

1 punct

III. a) Scrie ecuația reacției chimice de obținere a trinitrotoluenului prin nitrarea toluenului.

1 punct

b) Calculează compoziția procentuală a trinitrotoluenului.

1 punct

IV. Din 400 g de naftalină de puritate 89,6% se obțin prin nitrare 387,52 g α-nitronaftalină.
a) Scrie ecuația reacției chimice care are loc.

1 punct

b) Calculează randamentul reacției de nitrare a naftalinei.

1 punct

V. Se supun clorurării catalitice 200 mL de benzen cu ρ = 0,88 g / mL.
a) Calculează masa de clorobenzen obținută dacă randamentul reacției este de 70%.

2 puncte

b) Calculează volumul de clor (măsurat în condiții normale), necesar clorurării benzenului.

1 punct

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu.

Test 2 *

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:
1. Alchilarea benzenului este o reacție de........... (adiție / substituție)
2. Benzenul.............să se oxideze cu $KMnO_4$ în prezență de H_2SO_4. (poate / nu poate)
3. Naftalina are caracter aromatic .... decât benzenul. (mai slab / mai puternic)
4. Există ....izomeri dimetilbenzen. (3 / 5)

1 punct

II. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice de obținere din benzen a substanțelor:
a) izoproplibenzen;
b) nitrobenzen;
c) fenil-metil-cetona;
d) hexaclorociclohexan.

2 puncte

III. Un amestec echimolecular de benzen şi toluen se supune oxidării cu soluție de concentrație 0,1 *M* de $KMnO_4$ în mediu de acid sulfuric. Ştiind că se obțin 24,4 g de acid benzoic, calculează masa amestecului de hidrocarburi supusă oxidării şi volumul soluției de $KMnO_4$ consumat în reacția de oxidare.

2 puncte

IV. În reacția de sulfonare a benzenului se introduc 300 g soluție de H_2SO_4 de concentrație 98%. Calculează masa de benzen introdusă în reacție şi numărul de moli de acid benzensulfonic obținut, ştiind că doar 80% din benzen reacționează.

2 puncte

V. Se clorurează în prezența luminii ultraviolete 2 moli de toluen şi se obține un compus clorurat care conține 44,1 % Cl.
a) Determină formula moleculară a compusului clorurat obținut şi scrie ecuația reacției chimice care are loc.

1 punct

b) Calculează masa de compus clorurat obținut şi volumul de clor (c.n.) consumat.

1 punct

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu.

2.6. PETROLUL SI CĂRBUNII

COMBUSTIBILI FOSILI ŞI SURSE DE MATERII PRIME ORGANICE



Fig. 2. 119. Erupţia naturală a petrolului brut.



Fig. 2. 120. Sondă.



Fig. 2. 121. Tanc petrolier.



Fig. 2. 122. Vedere de ansamblu a unei rafinării.

PETROLUL

Petrolul brut, numit şi *ţiţei*, este un combustibil fosil, de natură organică, cunoscut şi folosit încă din antichitate. Produsele obţinute prin prelucrarea petrolului brut au devenit indispensabile societăţii moderne[1]; petrolul brut este considerat la fel de valoros ca şi aurul, de aceea a fost numit *aurul negru.*

Formarea şi extracţia petrolului

Petrolul brut s-a format în urmă cu milioane de ani şi este rezultatul transformărilor chimice şi fizice ale amestecului de *mâl* (resturi vegetale şi animale) existent pe fundul mărilor şi oceanelor. Acumularea continuă de sedimente a *scufundat* în subsolul Pământului, la o adâncime de aproximativ 3 km, mâlul bogat în materii organice, numit *nămol sapropelic.* Sub acţiunea presiunii şi a temperaturii nămolul s-a transformat în rocă (numită *rocă primară*), iar materia organică (descompusă de bacterii anaerobe) într-un amestec de *petrol brut, apă şi gaze.* Sub acţiunea gazelor, *petrolul brut* migrează de la o rocă la alta şi se acumulează, doar în cele impermeabile, ca într-un recipient perfect etanş, numit *zăcământ* (sau o *pungă de petrol*).

Închis ermetic în zăcământ, amestecul de gaze creează o presiune foarte mare în acest sistem şi face posibilă *extracţia petrolului brut* fie prin erupţia naturală pe baza presiunii proprii (vezi fig. 2. 119) a zăcământului, fie prin extracţie mecanică prin pompare (vezi fig. 2. 120).

Compoziţia petrolului

Petrolul brut este un amestec complex a cărui compoziţie diferă de la un zăcământ la altul. *Principalele clase de compuşi* care se găsesc în orice zăcământ de petrol brut sunt: hidrocarburile (alcani, cicloalcani şi arene), compuşii organici cu oxigen, azot sau sulf şi unele metale (vanadiu, molibden, nichel).

Proprietăţile fizice ale petrolului sunt determinate de compoziţia sa. Este un lichid vâscos, a cărui culoare variază de la galben până la negru, cu miros caracteristic; este insolubil în apă.

Petrolul - sursă de materii prime şi produse finite

Petrolul brut este extras din zăcământ şi este transportat pe căi feroviară sau navală (cu vapoare numite *tancuri petroliere* - vezi fig. 2. 121) spre *rafinării*, unde în instalaţii speciale (vezi fig. 2. 122) este separat în componente, adică este *rafinat.* Procedeul care stă la baza rafinării este *distilarea*.

[1] petrolul se cotează la marile burse americane, japoneze sau europene.

Distilarea este procedeul fizic de separare a componentelor amestecurilor de lichide miscibile; constă în încălzirea, la fierbere, a amestecului de lichide şi condensarea vaporilor în dispozitive, numite condensatoare (refrigerente - vezi. fig. 2. 123). Deoarece în urma distilării petrolului brut se obţin *amestecuri de hidrocarburi saturate*, cu puncte de fierbere apropiate, numite *fracţii*, operaţia se numeşte *distilare fracţionată*. Ea se face industrial în coloane de distilare fracţională (vezi fig. 2. 124).



Fig. 2. 123. Instalaţie de distilare în laborator.

Componentele rezultate în urma distilării fracţionate la presiune atmosferică, *a petrolului brut*, sunt:

– fracţia C_1 – C_4, numită *gaze uşoare*, este folosită atât ca materie primă în petrochimie cât şi ca gaz combustibil;

– fracţiile: C_5 – C_6, numită *eter de petrol* şi respectiv C_6 – C_7, numită *solvent nafta uşoară* sunt folosite ca solvenţi; de asemenea, fracţia *nafta uşoară* este principalul constituent al benzinei, de aceea se mai numeşte şi *benzină uşoară*;

– fracţia C_6 – C_{10}, numită *nafta* constituie materia primă atât pentru obţinerea benzinelor (se mai numeşte şi *benzină grea*), cât şi în petrochimie;

– fracţia C_{11} – C_{15}, numită *cherosen* sau *petrol lampant*, este folosită drept carburant în turboreactoare (pentru avioane), dar şi pentru încălzirea locuinţelor;



Fig. 2. 124. Coloane de distilare fracţională.

– fracţia C_{12} – C_{20}, numită *motorină* este folosită drept carburant în motoarele *Diesel*;

– fracţia > C_{20}, se numeşte *reziduu atmosferic* şi este reziduul solid rămas după distilarea petrolului brut; este materie primă: în urma distilării la presiune scăzută a reziduului atmosferic se se obţin: *lubrifianţi* şi *păcură*, iar ca reziduu, *asfaltul*.

Chimizarea petrolului

Fracţiile principale obţinute în urma distilării pot fi folosite ca atare sau pot fi supuse unor procedee de *rafinare avansată*, cu scopul de a obţine produse noi. Prelucrarea *petrolului* se mai numeşte şi *chimizare*.

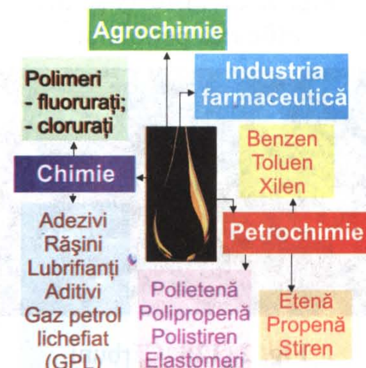


Fig. 2. 125. Domenii de valorificare superioară a petrolului.

Chimizarea petrolului se poate face prin:

- procedee fizice: distilare sub presiune şi distilare sub vid;
- procedee chimice: cracare catalitică, la ~ 440^{0}C; cracare la temperatură ridicată (~ 800^{o}C); reformare catalitică.

Cu excepţia fracţiei > C_{20}, toate celelalte fracţii petroliere sunt transformate în *benzine de calitate superioară*. Toate fracţiile petroliere sunt transformate în compuşi care sunt la rândul lor materii prime pentru diferite ramuri industriale (vezi fig. 2. 125).



Fig. 2. 126. Conducte de mare capacitate (oleoconducte).

Produsele obţinute la rafinarea petrolului sunt transportate, cel mai ieftin şi practic prin *conducte de mare capacitate*, numite *oleoducte*, (vezi fig. 2. 126) de la rafinărie spre centre, fie pentru comercializare (cazul combustibililor şi a benzinelor), fie pentru prelucrare ulterioară (cazul compuşilor care sunt folosiţi ca materie primă).

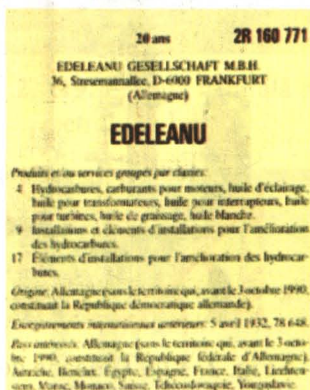
Extracţia şi transportul petrolului brut precum *şi a produşilor* obţinuţi prin rafinarea acestuia sunt *riguros supravegheate cu scopul asigurării calităţii mediului înconjurător*. De activităţile de urmărire şi control al calităţii mediului răspund în egală măsură rafinăriile, transportatorii, administraţia locală şi guvernamentală.

De ştiut!

Gazele care vor fi arse în atmosferă se filtrează, apele deversate se epurează, se verifică conductele şi tancurile petroliere cu scopul evitării scurgerilor.

De știut!

- București-ul a fost primul oraș în lume iluminat cu petrol lampant, în anul 1857.
- *Lazăr Edeleanu* a elaborat în 1908, procedeul de rafinare a petrolului folosind bioxid de sulf în scopul extracției selective a hidrocarburilor aromatice; procedeul a fost brevetat și folosit ulterior în toata lumea. (fig. 2. 127).



20 ans **2R 160 771**

EDELEANU GESELLSCHAFT M.B.H.
36, Stresemannallee, D-6000 FRANKFURT
(Allemagne)

EDELEANU

Produits et/ou services groupés par classes:
4 Hydrocarbures, carburants pour moteurs, huile d'éclairage, huile pour transformateurs, huile pour interrupteurs, huile pour turbines, huile de graissage, huile blanche.
9 Installations et éléments d'installations pour l'amélioration des hydrocarbures.
17 Éléments d'installations pour l'amélioration des hydrocarbures.

Origine: Allemagne (sans le territoire qui, avant le 3 octobre 1990, constituait la République démocratique allemande).

Enregistrements internationaux antérieurs: 5 avril 1932, 78 648.

Pays intéressés: Allemagne (sans le territoire qui, avant le 3 octobre 1990, constituait la République fédérale d'Allemagne), Autriche, Benelux, Égypte, Espagne, France, Italie, Liechtenstein, Maroc, Monaco, Suisse, Tchécoslovaquie, Yougoslavie.

Fig. 2. 127. Brevet pentru rafinarea petrolului.



Fig. 2. 128. Cărbuni.



Fig. 2. 129. Vedere a unei centrale termoelectrice.

Benzine. Cifra octanică

Ai învățat în capitolul *Alcani* că un parametru important pentru stabilirea calității benzinei este *cifra octanică.*

La începutul secolului benzinele obținute la rafinarea petrolului aveau cifra octanică în intervalul 50 – 60, ceea ce făcea dificil demarajul autovehiculelor. Studiile au arătat că tetraetilplumbul este un *aditiv* ideal pentru creșterea calității benzinei și a performanțelor autovehiculelor. În anul 1939 cifra octanică a benzinei comerciale era de 78; în anii '90 cifra octanică varia între 95 și 98.

Gazele eliminate prin arderea benzinelor aditivate cu tetraetilplumb conțin oxid de plumb, compus cu toxicitate mare, nociv atât pentru om cât și pentru floră și faună.

Încă din anii '70 în Statele Unite s-a obținut o benzină cu cifră octanică 98 care nu conține tetraetil-plumb numită *benzină fără plumb.*

Benzina fără plumb se aditivează cu săruri de potasiu sau eteri. Consiliul Europei a stabilit încă din anul 1998 ca autovehiculele să fie echipate cu motoare care folosesc benzină fără plumb, în scopul prezervării ecosistemelor și a creșterii calității aerului, apei solului și subsolului prin eliminarea factorului poluant – oxid de plumb.

CĂRBUNII

Cărbunii naturali sunt *combustibili fosili*, formați ca și petrolul, prin acumularea și depozitarea resturilor vegetale și animale la nivelul suprafețelor uscate ale scoarței terestre (vezi fig. 2. 128).

Procentul de carbon este un criteriu de *clasificare a cărbunilor* în:

– superiori, varietăți precum antracitul, huila și lignitul, care au procent de carbon mare și putere calorică mare;

– cărbuni inferiori, precum cărbunele brun și turba, care au un procent de carbon mic și putere calorică mică.

Cărbunii sunt folosiți majoritar pentru producerea energiei electrice și termice (vezi fig. 2. 129), drept combustibili solizi precum și ca materie primă pentru obținerea cocsului, gudroanelor și a gazelor de cocserie (principalele fracții rezultate la distilarea cărbunilor).

Concluzii

❑ Petrolul brut (țițeiul) și cărbunii sunt combustibili fosili și se găsesc în zăcăminte naturale.

❑ Petrol este o sursă de materii prime organice; acestea se extrag din petrolul brut prin distilare fracționată.

❑ Chimizarea petrolului se poate face prin procedeee fizice și chimice.

❑ Cărbunii sunt combustibili și materii prime pentru obținerea cocsului.

EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Explică în câteva fraze denumirea petrolului de *aur negru.*

2. Scrie formulele moleculare și denumește două hidrocarburi care fac parte din fracția petrolieră numită *benzină ușoară.*

3. Puterea calorică a antracitului este de aproximativ 8000 kcal / kg. Calculează căldura degajată la arderea a 100 kg antracit.

4. Carbonul reacționează cu hidrogenul în prezență de nichel, formând la 300^0C CH_4. Calculează masa de antracit cu 90% C necesar obținerii a 2 m^3 metan cu un randament de 70%.

Capitolul 3
COMPUŞI ORGANICI MONOFUNCŢIONALI

3.1. ALCOOLI

Scurt istoric

În chimie, care este o ştiinţă strâns legată de viaţa şi activitatea oamenilor, sunt numeroase cazurile în care un compus foarte folosit în practică dă numele său unei întregi clase de compuşi. Aşa s-a întâmplat şi în cazul alcoolului etilic (etanol), cunoscut şi folosit încă din antichitate în întreaga lume, ca *alcool,* de la care provine numele clasei de compuşi organici: *alcooli.*

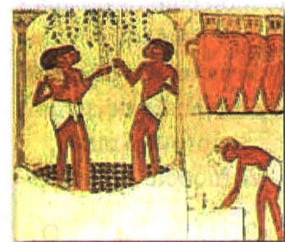


Fig. 3. 1. Frescă din Egipt, sec. XV-lea î. Hr. (obţinerea vinului din struguri).

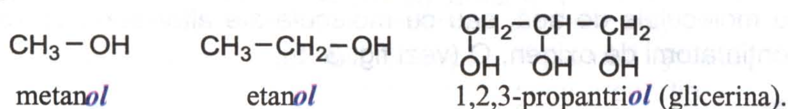
Cuvântul *alcool* îşi are originea în cuvântul arab *al Kohl* care înseamnă pudră fină, dar are şi sensul de *esenţă* a unui lucru; în particular se referă la lichidul obţinut prin distilarea vinului: alcoolul, care reprezintă esenţa acestuia.

Vinul a fost cunoscut şi folosit de oameni din cele mai vechi timpuri. Frescele din piramide dovedesc faptul că vechii egipteni, obţineau vin din struguri (fig. 3. 1), încă din secolul al XV-lea î. Hr.

***Alcoolii** sunt compuşi organici care conţin în moleculă grupa hidroxil,* –OH *legată de un atom de carbon ce participă numai la formare de legături simple, σ.*

Denumirea alcoolilor

Denumirea unui alcool se face prin adăugarea sufixului ***–ol*** la *numele alcanului* cu acelaşi număr de atomi de carbon; de exemplu:



metan***ol*** etan***ol*** 1,2,3-propantri***ol*** (glicerina).

Pentru alcoolii care conţin 3 sau mai mulţi atomi de carbon este necesar să se precizeze *poziţia* grupei –OH; pentru cei care conţin mai multe grupe -OH se precizează numărul lor prin prefixul corespunzător: di, tri etc.

În unele cazuri se mai foloseşte şi un mod mai vechi de formare a numelui, din cuvântul *alcool* urmat de *numele radicalului hidrocarbonat,* la care se adaugă sufixul ***–ic***; de exemplu: metanol sau *alcool* metil***ic***, etanol sau *alcool* etil***ic***.

Unii alcooli au denumiri uzuale: spirt alb, glicol, glicerină.

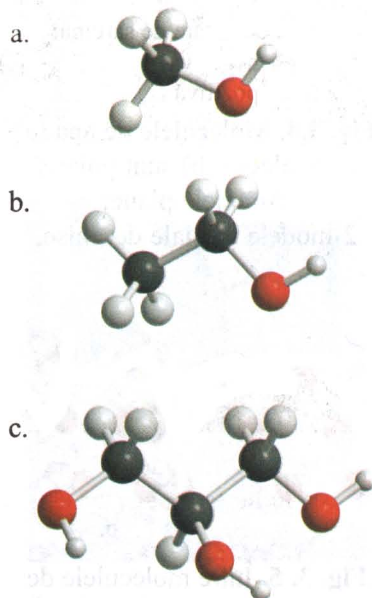


Fig. 3. 2. Imaginile moleculelor de: a. metanol; b. etanol; c. glicerina.

Clasificarea alcoolilor

Alcoolii se clasifică:
- *după natura catenei hidrocarbonate*;
- *după numărul de grupări hidroxil* din moleculă;
- *după tipul de atom de carbon de care este legată grupa* –OH.

Imaginile a trei alcooli sunt redate în fig. 3. 2.

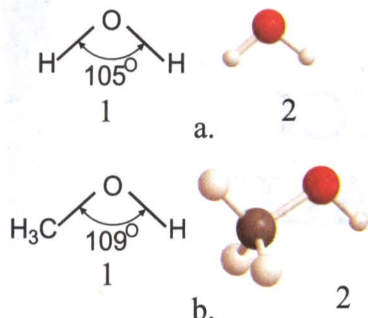
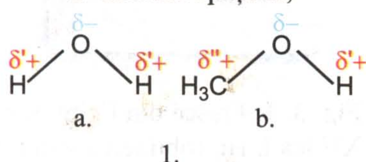


Fig. 3. 3. Comparție între structurile moleculelor de apă și de alcool:
a) molecula de apă;
b) molecula de alcool;
1- formule plane;
2- modele spațiale;



a. 2. b.

zone cu densitate de sarcină:
- negativă
- pozitivă

Fig. 3.4. Moleculele de apă (a) și de alcool (b) sunt polare;
1-modele plane;
2-modele spațiale deschise.

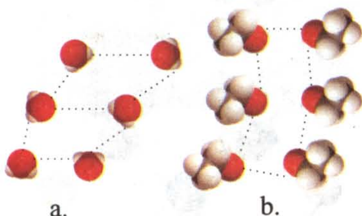


Fig. 3. 5. Între moleculele de alcool se stabilesc legături de hidrogen, ca și între moleculele de apă:
a. molecule de apă;
b. molecule de etanol.

Structura alcoolilor

Exercițiu

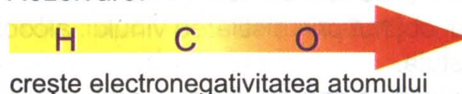
Desenează structura apei, așa cum ai învățat-o în clasa a IX-a. Explică polaritatea moleculei de apă. Marchează, pe desen, densitățile de sarcină electrică δ+ și δ- pe fiecare atom de O și H.

Pentru a înțelege mai ușor structura unui alcool, compară formula lui generală, R–OH cu formula apei, H_2O sau H–OH, despre a cărei structură ai învățat în clasa a IX-a. Din fig. 3. 3 se observă că, dacă se înlocuiește atomul de H din molecula de apă cu un radical alchil, R–, se obține formula alcoolului, R–OH. S-a arătat experimental că unghiul dintre legăturile C–O–H este, în majoritatea alcoolilor, de 109°, foarte apropiat de valoarea unghiului dintre legăturile H–O–H care este de 105°.

Exercițiu

Ordonează elementele H, C și O în funcție de electronegativitatea lor, pe baza datelor din tabelul periodic.

Rezolvare:



crește electronegativitatea atomului

Legăturile C–O–H din alcooli sunt *polare*: pe atomul de oxigen se găsește o densitate de sarcină negativă (deoarece el este mai atrăgător de electroni), iar pe atomii de H și C apar densități de sarcină pozitivă (vezi fig. 3. 4).

Această polarizare a moleculei de alcool face ca între atomul de hidrogen al unei grupe hidroxil, –OH și atomul de oxigen al altei grupe să se exercite forțe de atracție electrostatică.

Între moleculele de alcool se stabilesc interacții de natură fizică, numite ***legături de hidrogen.***

Moleculele de alcool formează legături de hidrogen între ele, cu moleculele de apă, sau cu molecule ale altor compuși care conțin atomi de oxigen, O (vezi fig. 3. 5).

PROPRIETĂȚI FIZICE

Proprietățile fizice ale alcoolilor inferiori sunt influențate mai mult de prezența în moleculă a grupei –OH, decât de a radicalului hidrocarbonat.

În stare lichidă și solidă alcoolii formează asocieri moleculare de tipul $(R–OH)_n$, în care *n* este numărul de molecule asociate prin legături de hidrogen. *n* se modifică în mod continuu, astfel încât *roiuri*[1] de molecule asociate sunt unite între ele.

Moleculele asociate prin legături de hidrogen au puncte de fierbere și de topire ridicate, vâscozitate și tensiune de suprafață (tensiune superficială) mari.

Alcoolii inferiori (cu mase molare mici) sunt *lichizi*; de exemplu: metanol, etanol, glicerină.

1. Margareta Avram, *Chimie Organică,* volumul 1, Editura Academiei R.S.R., București, 1983, pag. 456.

Punctele de fierbere ale alcoolilor sunt mult mai ridicate decât ale alcanilor corespunzători (vezi fig. 3. 6) şi cresc cu creşterea numărului de grupe –OH din moleculă.

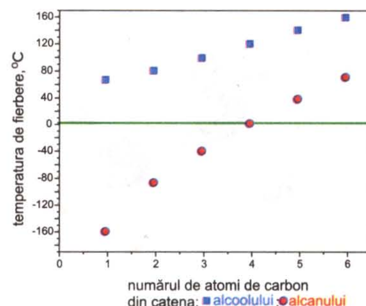


Fig. 3. 6. Comparaţie între temperaturile de fierbere ale unor alcooli şi alcani.

Punctele de fierbere ale metanolului, etanolului şi glicerinei cresc în ordinea:

$$p.f._{metanol} < p.f._{etanol} < p.f._{glicerină}.$$

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Într-un stativ aşează eprubete curate şi uscate. Fiecare din următorii compuşi organici: parafină, etanol şi glicerină se introduce în câte două eprubete, astfel încât să ocupe ~1cm^3 din volumul eprubetei. Pentru fiecare pereche de eprubete, se folosesc aceiaşi solvenţi şi anume: într-o eprubetă toarnă apă iar în cea de a 2-a toarnă un solvent organic, de exemplu tetraclorură de carbon, CCl_4 în volume de ~5 mL. Agită fiecare eprubetă. Notează observaţiile şi concluziile într-un tabel cu rubricile din tabelul 3.1.

Observaţii: sunt înscrise în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Rezultatele şi concluziile din activitatea experimentală.

Nr. eprubetă	Substanţa	Solvent	Observaţii	Concluzii
1.	Parafină	H_2O	Substanţa solidă şi apă.	Parafina nu se dizolvă în apă.
2.	Parafină	CCl_4	Substanţa solidă se dizolvă.	Parafina se dizolvă în CCl_4.
3.	Etanol	H_2O	Nu se observă nici o modificare.	Etanolul se dizolvă în apă.
4.	Etanol	CCl_4	Se formează două straturi de lichid.	Etanolul nu se dizolvă în CCl_4.
5.	Glicerină	H_2O	Nu se observă nici o modificare.	Glicerina se dizolvă în apă.
6.	Glicerină	CCl_4	Se formează două straturi de lichid.	Glicerina nu se dizolvă în CCl_4.

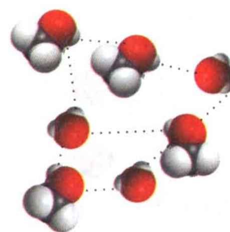


Fig. 3. 7. Modelarea formării legăturii de hidrogen între moleculele de apă şi cele de metanol.

Alcoolii sunt uşor solubili în apă. Metanolul şi etanolul formează amestecuri omogene cu apa în orice proporţie.

Exerciţiu

Explică de ce alcoolii sunt uşor solubili în apă. Ilustrează explicaţia dată pentru o soluţie de metanol în apă, printr-un desen în care reprezintă molecule de apă şi de metanol prin modele spaţiale compacte. După ce ai rezolvat exerciţiul, compară desenul tău cu fig. 3. 7.

b. a.

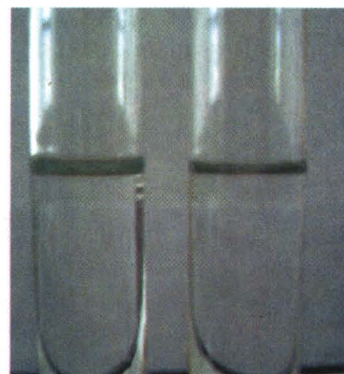


Fig. 3. 8. Alcoolii lichizi aderă la pereţii vasului formând un *menisc* (datorită tensiunii de suprafaţă mari): a. etanol; b. glicerină.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Într-un cilindru gradat (sau eprubetă) toarnă etanol şi în alta glicerină, observând lichidul care curge. Agită uşor eprubetele şi apoi observă lichidul în contact cu pereţii de sticlă.

Observaţii: glicerina curge mai încet decât etanolul; după agitare, glicerina întârzie pe pereţii eprubetei; în ambele eprubete lichidul formează un menisc (Fig. 3. 8). *De ce?*

Glicerina este un alcool trihidroxilic (triol); fiecare moleculă de glicerină are trei grupe –OH prin intermediul cărora formează legături de hidrogen cu molecule vecine; *coeziunea dintre molecule este mai mare în glicerină decât în etanol.*

Glicerina are vâscozitate şi tensiune superficială mai mari decât etanolul.

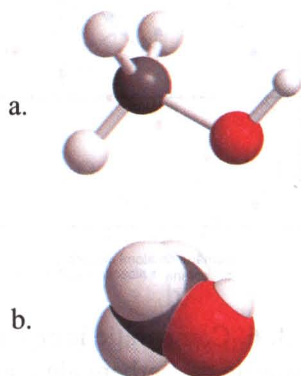


Fig. 3. 9. Imaginea moleculei de metanol:
a. model deschis;
b. model compact.

ALCOOLI CU IMPORTANŢĂ PRACTICĂ ŞI BIOLOGICĂ

METANOLUL

Metanolul sau alcoolul metilic, CH_3–OH (vezi fig. 3. 9) este cunoscut şi sub numele de *alcool de lemn*, pentru că a fost obţinut pentru prima oară din lemn (prin distilare). Există metanol în cantităţi extrem de mici (la nivel de *urme*) în fumul de la arderea lemnelor şi în vinul nou (contribuind la *buchetul* acestuia).

Exerciţiu

Enumeră două metode de obţinere industrială a metanolului prin chimizarea metanului.

Rezolvare: 1- din gaz de sinteză; 2- încălzirea la 400°C sub presiune a amestecului de metan şi oxigen (vezi pag. 31).

Proprietăţi fizice

Metanolul este un lichid incolor, volatil, cu miros uşor dulceag (foarte asemănător cu al etanolului); este foarte uşor solubil în apă şi în alţi alcooli: se amestecă perfect cu apa şi cu etanolul în orice proporţie. De aici, pericolul intoxicaţiilor provocate de consumarea lui în loc de etanol, cu care se confundă foarte uşor!

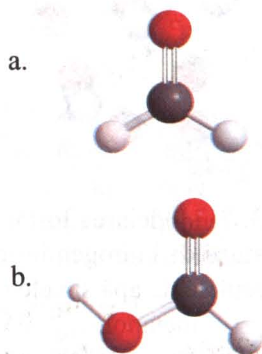


Fig. 3. 10. Imaginea moleculelor de: a. aldehidă formică; b. acid formic.

Acţiunea biologică a metanolului

Metanolul are *acţiune toxică* asupra organismului uman. *El nu este o otravă, dar are **indirect** o acţiune extrem de nocivă.*

Toxicitatea metanolului se datorează faptului că, după ce este introdus în organism, *el este transformat în compuşi toxici* (aldehida formică, $H_2C{=}O$ şi acidul formic, $H{-}C(=O){-}OH$, vezi (fig. 3. 10.), sub acţiunea unei enzime (*alcool dehidrogenaza*) produsă de corpul omenesc. Aceşti compuşi, în cantitate mică, atacă celule ale retinei, provoacă o degenerare a nervului optic, care duce la orbire; în cantitate mai mare provoacă moartea. Doza letală de metanol pentru om este de ~ 0,15 g/kg corp.



Fig. 3. 11. Furnica.

Acidul formic (*formica* = *furnică* în limba latină) este unul dintre constituenţii veninului injectat de furnici (vezi fig. 3. 11) şi de unele omizi.

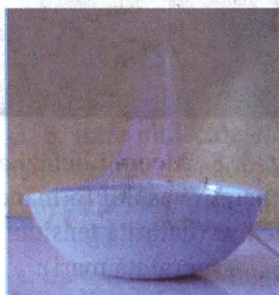


Fig. 3. 12. Arderea metanolului.

Arderea metanolului

Metanolul este foarte inflamabil şi arde cu o flacără albastră-deschis, aproape invizibilă (fig. 3. 12), transformându-se în CO_2 şi apă:



$$CH_3-OH + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + Q.$$

Deşi prezintă numeroase *avantaje*: are o putere calorică mare (~ 7000 kcal/kg), formează produşi de reacţie care nu poluează atmosfera şi poate fi fabricat pe cale industrială, totuşi metanolul nu este folosit în prezent drept combustibil, din cauza acţiunii sale toxice. El rămâne o alternativă la folosirea benzinei şi o variantă de combustibil pentru viitor.

Aplicaţii practice

Metanolul se foloseşte tot mai rar ca solvent şi combustibil, din cauza toxicităţii. El constituie materia primă pentru sinteza altor compuşi organici, utilizaţi pentru obţinerea de mase plastice, coloranţi, răşini sintetice etc.

ETANOLUL

Etanolul sau alcoolul etilic, C_2H_5-OH (vezi fig. 3. 13) este cunoscut în întreaga lume sub numele de *alcool*; el se mai numeşte şi *spirt alb* (*spiritus* = "spirit" în limba latină). Din antichitate şi până astăzi, este constituentul esenţial al tuturor băuturilor alcoolice.

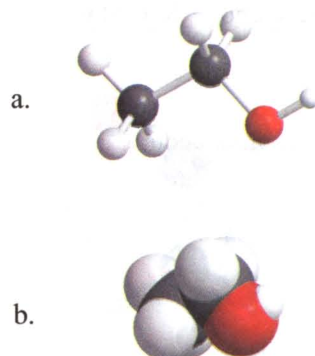


Fig. 3. 13. Imaginea moleculei etanolului:
a. model deschis;
b. model compact.

Etanolul se obţine, din cele mai vechi timpuri şi până astăzi, prin *fermentaţia alcoolică* a compuşilor dulci (zaharide) din fructe (fig. 3. 14) sau din melasă (deşeu de la fabricarea zahărului), sub acţiunea unor ciuperci (*Saccharomyces cerevisiae)* care există în drojdia de bere.



Fig. 3. 14. Fructe din care se poate obţine etanol.

Ca materie primă se pot folosi şi produse naturale bogate în amidon: cereale (porumb, grâu, orez, vezi fig. 3. 15) sau legume (cartofi, sfeclă), dar acestea nu se supun direct fermentaţiei alcoolice; este necesară o prelucrare preliminară în urma căreia se obţin compuşi fermentabili.

În urma fermentaţiei alcoolice rezultă o soluţie apoasă care conţine alcool în concentraţii de 12% - 18%, alături de alţi compuşi chimici. În vinul de masă, din 20 de molecule numai una este de etanol, restul fiind moleculele altor compuşi (majoritar molecule de apă).

Soluţii apoase având concentraţii mai mari de etanol se obţin prin procese de distilare; se poate ajunge până la o soluţie de etanol 95-96%. Etanolul *anhidru* (care nu conţine deloc apă) se obţine prin acţiunea unor reactivi avizi de apă asupra etanolului concentrat.

Vinul, berea şi băuturile alcoolice au conţinut variabil de alcool, care este înscris pe etichetă sub formă de grade alcoolice (care reprezintă % volum de etanol în băutură).

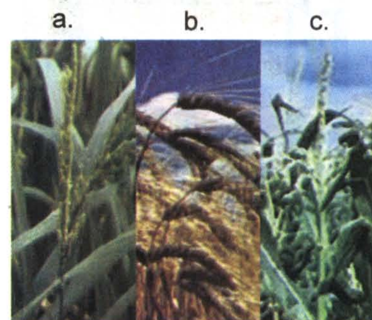


Fig. 3. 15. Cereale din care se poate obţine etanol:
a. orez; b. orz; c. porumb.

Exerciţiu

Ce hidrocarbură se foloseşte pentru obţinerea industrială a etanolului? Scrie ecuaţia unei reacţii chimice de fabricare industrială a etanolului.

Rezolvare: (pentru verificarea răspunsului vezi pag. 43).

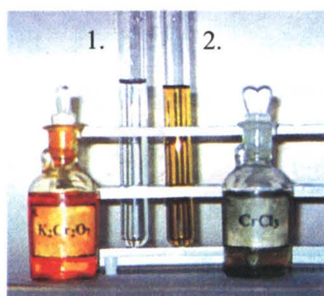
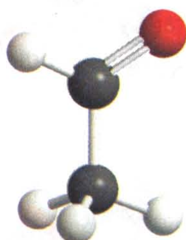


Fig. 3. 16. Soluția acidă de $K_2Cr_2O_7$ își schimbă culoarea în prezența etanolului:
1. etanol;
2. etanol + $K_2Cr_2O_7$.



a.

b.

CONSUMUL EXCESIV DE ALCOOL DĂUNEAZĂ GRAV SĂNĂTĂȚII!

Fig. 3. 17. Produșii de metabolizare a etanolului au acțiune toxică asupra organismului.
a. Imaginea moleculei de aldehidă acetică (etanal);
b. Avertizare care trebuie înscrisă pe reclamele la băuturi alcoolice.

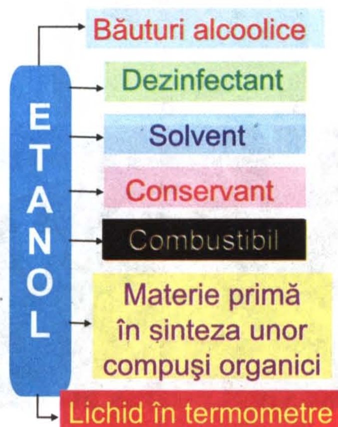


Fig. 3. 18. Câteva direcții de aplicații practice ale etanolului

Acțiunea biologică a etanolului.

Etanolul acționează asupra organismului, atât direct, cât şi prin compuşii în care se transformă pe cale enzimatică.

Din punct de vedere fiziologic, el are o *acțiunea depresivă* şi acționează ca un *anestezic*. Persoanele care au băut băuturi alcoolice percep prezența alcoolului în organism ca un stimulent, dar în realitate alcoolul acționează la nivelul membranelor celulelor nervoase, în acelaşi mod ca şi medicamentele cu acțiune sedativă şi tranchilizantă (înghițirea unor astfel de medicamente împreună cu băuturi alcoolice poate provoca moartea).

Din aceste motive, *este interzisă conducerea autovehicolelor după ce au fost consumate băuturi alcoolice*. Pentru a constata prezența sau absența etanolului în organismul unui conducător auto se foloseşte *testul cu fiola* care conține dicromat de potasiu. După cum ai învățat în clasa a IX-a, o soluție portocalie de dicromat de potasiu, $K_2Cr_2O_7$ (în H_2SO_4) îşi schimbă culoarea, devenind verde în prezență de etanol (vezi fig. 3. 16).

Alte efecte fiziologice legate de prezența alcoolului etilic în organism sunt:

- stimulează producerea unor hormoni diuretici, care determină creşterea secreției de apă şi de urină şi apare o *senzație de deshidratare*;
- provoacă dilatarea vaselor de sânge, astfel încât creşte fluxul de sânge prin vasele capilare sub-cutanate, ceea ce conduce la *înroşirea* unor porțiuni ale pielii şi la *senzația de căldură*.

Prin *metabolizarea etanolului în ficat*, el se transformă într-un *produs toxic* (etanal sau aldehida acetică, $\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=O$ - vezi fig. 3. 17.a) a cărei prezență explică crizele de ficat. Abuzul îndelungat de alcool are ca efect îmbolnăvirea ficatului (ciroză) şi chiar distrugerea lui.

Băuturile alcoolice, în cantități mici, pot acționa ca un stimulent pentru sistemul nervos central şi pentru sistemul circulator. Consumul de etanol în cantități mari şi/sau în timp îndelungat, este toxic şi produce *dependență*. Intoxicația cu alcool provoacă *demență etilică* şi poate provoca moartea (vezi fig. 3. 17.b).

Etanolul se administrează ca *antidot*, celor care au băut sau au inhalat metanol. Enzima (*alcool dehidrogenaza*) din organism acționează asupra etanolului, astfel încât metanolul rămâne netransformat şi este eliminat din corp.

Aplicații practice

Etanolul se foloseşte în domenii diferite de activitate (fig. 3.18). Câteva exemple sunt date în continuare. Etanolul se foloseşte:

- ca *dezinfectant*, sub formă de soluție apoasă, care poate sau nu să conțină şi alți componenți (coloranți, parfum); este comercializat sub numele de *alcool* sau *spirt medicinal* sau *sanitar*;
- drept component de bază la prepararea *băuturilor alcoolice* şi a esențelor;
- în sinteza de *medicamente* şi la prepararea unor soluții folosite ca medicamente;

- ca *solvent* la fabricarea lacurilor şi vopselelor, sau sub denumirea de *alcool* (*spirt*) *tehnic*;

- în industria *parfumurilor*;

- pentru conservarea unor preparate biologice;

- ca lichid în unele tipuri de *termometre* folosite la temperaturi sub +78°C (punctul lui de fierbere), după ce a fost colorat prin dizolvarea unui colorant (cel mai frecvent roşu);

- drept *combustibil*; de exemplu, în spirtierele folosite în unele laboratoare de chimie;

- ca *materie primă* pentru sinteza altor compuşi organici.

GLICERINA (glicerol)

Glicerina este numele uzual al triolului 1,2,3-propantriol (vezi fig. 3. 19.a.). Este un lichid incolor, fără miros, are gust dulce şi vâscozitate mare; este uşor solubilă în apă şi alcooli.

Aplicaţii practice

Cele mai importante întrebuinţări ale glicerinei (vezi fig. 3. 19.b), pot fi grupate în două categorii:

***a.** întrebuinţările care au la bază capacitatea mare a glicerinei de a forma legături de hidrogen*, atât intramolecular, cât şi cu moleculele de apă sau cu grupe –OH, -SH, -NH_2 din alţi compuşi organici; astfel glicerina:

- intră în compoziţia unor *soluţii farmaceutice* de uz extern (cu rol de antiseptic şi calmant), a unor *produse cosmetice* (are acţiune emolientă, catifelează pielea şi împiedică uscarea ei) şi în pastele de dinţi (împiedică uscarea);

- se adaugă în *compoziţia bomboanelor* pentru a împiedica procesul de cristalizare a zahărului;

- se pune pe frunzele de *tutun* ca să împiedice încreţirea lor şi chiar în tutun pentru a păstra umiditatea;

- se încorporează în unele *materiale plastice*, pentru a le păstra plasticitatea, deoarece acţionează ca un lubrifiant între moleculele de polimeri;

- este un constituent valoros al *vinurilor de calitate*, contribuind la gustul dulce şi catifelat (datorat vâscozităţii); formarea unui strat care aderă la pereţii paharului, după ce vinul a fost agitat uşor, se datorează prezenţei glicerolului care măreşte vâscozitatea şi face ca vinul să se scurgă mai lent de pe pereţii de sticlă (este un indiciu al calităţii);

- se utilizează ca lichid în termometrele care sunt folosite la temperaturi sub +290°C (când începe să fiarbă).

***b.** întrebuinţările care au la bază proprietăţile chimice ale glicerinei:*

- este componenta de bază a grăsimilor, din care se şi obţine la fabricarea săpunurilor;

- se întrebuinţează ca materie primă pentru fabricarea unor răşini sintetice;

- este materia primă de bază pentru fabricarea trinitratului de glicerină.

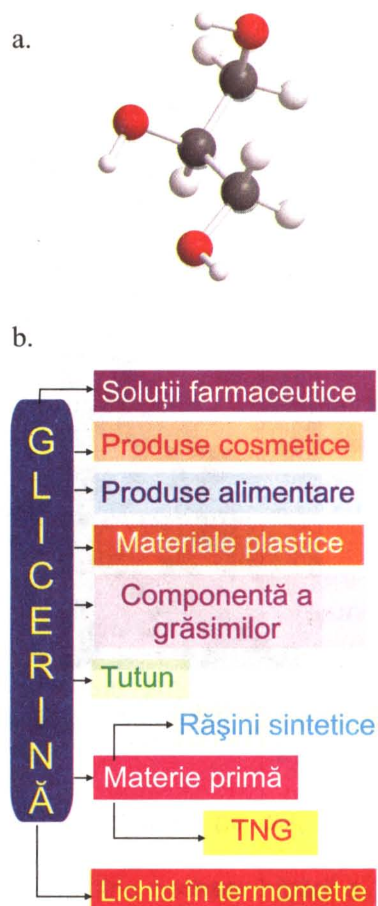


Fig. 3. 19. Glicerina.
a. Imaginea moleculei de glicerină (model deschis);
b. Câteva direcţii de aplicaţii practice ale glicerinei.

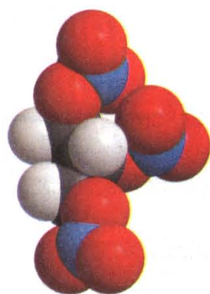
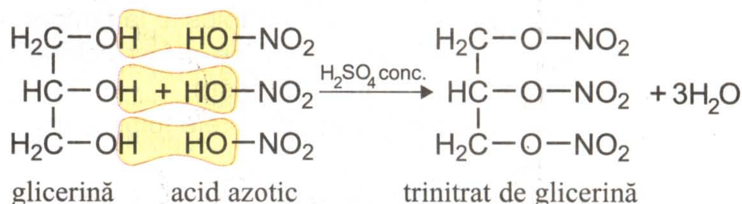


Fig. 3.20. Imaginea moleculului de TNG (model compact).

Trinitratul de glicerină

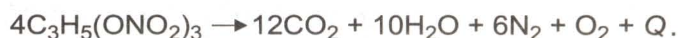
Trinitratul de glicerină, se obține în urma reacției dintre glicerină şi acid azotic:



$$\begin{matrix} H_2C-OH \\ | \\ HC-OH \\ | \\ H_2C-OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO-NO_2 \\ \\ HO-NO_2 \\ \\ HO-NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} \begin{matrix} H_2C-O-NO_2 \\ | \\ HC-O-NO_2 \\ | \\ H_2C-O-NO_2 \end{matrix} + 3H_2O$$

glicerină   acid azotic   trinitrat de glicerină

Trinitratul de glicerină, TNG este un lichid uleios incolor, care *explodează* foarte uşor. El se descompune prin *autooxidare*, din cauza conținutului mare de oxigen din moleculă (vezi fig. 3. 20). Un şoc mecanic oricât de mic, deformează molecula de trinitrat de glicerină, astfel încât atomii de C, H şi O îşi pot schimba partenerii, formându-se un număr foarte mare de molecule în stare gazoasă; ecuația reacției chimice este:



$$4C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2 + Q.$$

Faptul că din reacție rezultă numai gaze, produce o creştere bruscă şi foarte mare de volum (însoțită de degajarea unei cantități mari de energie), adică un nor gazos în expansiune rapidă, care constituie explozia.

Pentru cercul de chimie

Pentru a împiedica explozia sa (sub acțiunea unor: şocuri, lovituri sau frecări), trinitratul de glicerină se „*diluează*”, prin amestecare cu un material anorganic inert (silicatul natural *kiselgur*) şi se obține astfel *dinamita;* în dinamită se introduce o capsă care conține fulminat de mercur, prin intermediul căreia se provoacă explozia dinamitei numai prin detonare, atunci când este nesesar. În dinamita care se fabrică în prezent, kiselgurul a fost înlocuit cu un amestec de materiale organice şi anorganice.



Alfred Nobel (1833-1896)

Dinamita a fost inventată de chimistul suedez *Alfred Bernhard Nobel* în anul 1867. Averea pe care i-a adus-o valorificarea invențiilor sale şi conştiința dezastrelor şi victimelor pe care le poate provoca folosirea dinamitei în scopuri nepaşnice, l-au determinat pe *Alfred Nobel* să instituie, la sfârşitul vieții, premiul care îi poartă numele (acordat pentru prima oară în anul 1909). Premiul *Nobel* este considerat cea mai înaltă distincție acordată în lumea ştiințifică şi literară şi este însoțit şi de o importantă sumă de bani. Fondurile pentru acest premiu au la bază întreaga avere a lui *A. Nobel*, care a crescut an de an prin investițiile făcute. Premiul *Nobel* se acordă anual, pentru chimie, fizică, medicină, literatură şi pentru pace.

Trinitratul de glicerină, sub numele de *nitroglicerină* este folosit şi ca medicament, în boli de inimă.

Concluzii

- Alcoolii sunt compuşi organici care conțin grupa -OH.
- Alcoolii inferiori se amestecă în orice proporție în apă.
- Metanolul, etanolul şi glicerina au acțiune biologică şi prezintă numeroase aplicații practice.
- Trinitratul de glicerină intră în compoziția dinamitei.

EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Se ard 9,6 g de metanol cu o cantitate stoechiometrică de aer. Considerând apa rezultată în stare de vapori, se cere:

a) calculează volumul de aer (cu 20% O_2) necesar arderii;

b) calculează compoziția procentuală (în procente de volum), a amestecului gazos obținut.

2*. Prin oxidarea metanului la 60^{0}C și 400 atm se obține metanol.

a) Scrie ecuația reacției chimice de obținere a metanolului din metan.

b) Calculează masa de metanol obținută din 200 m^3 (c.n.) de CH_4, de puritate 98%, știind că oxidarea a avut loc cu un randament de 80%.

c) Ce volum de soluție apoasă având concentrația de 20% metanol se poate obține cu metanolul obținut la punctul **b)**?

3. Un alcool monohidroxilic saturat este supus arderii. Știind că prin arderea a 18,4 g de alcool s-au obținut 35,2 g de CO_2, se cere:

a) determină formula moleculară a alcoolului.

b) calculează volumul de aer (20% O_2) consumat în reacția de ardere;

c) scrie trei direcții de utilizare a alcoolului determinat.

4. În urma analizei elementale a 0,96 g de substanță organică se obțin 672 mL CO_2 și 1,8 g H_2O. Știind că masa molară a compusului analizat este 32 g /mol determină formula lui moleculară. Scrie formula de structură a compusului determinat și denumește-l.

5. Prin adiția apei la alchene în prezența acidului sulfuric concentrat se obțin alcooli.

a) Scrie ecuația reacției chimice de obținere a etanolului prin adiția apei la etenă.

b) Calculează volumul de etenă, măsurat la 2 atm și 20^{0}C necesar obținerii a 400 g soluție de etanol de concentrație 15%.

6. În urma arderii unui amestec echimolecular de metanol și etanol se obțin 6,72 dm^3 de CO_2. Calculează compoziția amestecului în procente de masă și volumul de aer (20% O_2), măsurat în condiții normale, necesar arderii amestecului de alcooli.

TEST

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. Alcoolii conțin în molecula lor grupa .... (-OH / -COOH)

2. Între moleculele de alcool se stabilesc legături .... (covalente / de hidrogen)

3. Metanolul............... solubil în apă. (este / nu este)

4. Glicerina conține în moleculă........ grupe hidroxil, - OH. (două / trei) **1 punct**

II. Încercuiește afirmația incorectă.

a) Alcoolii au punctele de fierbere mai ridicate decât hidrocarburile cu același număr de atomi de carbon.

b) Metanolul este comercializat sub numele de spirt medicinal sau sanitar.

c) Glicerina intră în compoziția unor produse cosmetice care catifelează pielea.

d) Trinitratul de glicerină intră în compoziția dinamitei. **1 punct**

III. 11 g amestec de metanol și etanol se ard cu O_2. Știind că se obțin 12,6 g de H_2O, se cere:

a) calculează compoziția amestecului de alcooli în procente molare;

b) calculează volumul de O_2 (c.n.) consumat la arderea metanolului. **2 puncte**

IV. Metanolul este foarte inflamabil și arde cu o flacără albastră-deschis.

a) Scrie ecuația reacției chimice de ardere a metanolului. **1 punct**

b) Calculează volumul de aer (20% O_2), măsurat la 1 atm și 27^{0}C necesar arderii a 200 g de metanol de puritate 64%. Impuritățile nu participă la procesul de ardere. **2 puncte**

V. Scrie ecuația reacției chimice de obținere a trinitratului de glicernă din glicerină. Calculează masa de amestec sulfonitric necesar nitrării a 3 moli de glicerină, știind că acesta conține 60% acid azotic.

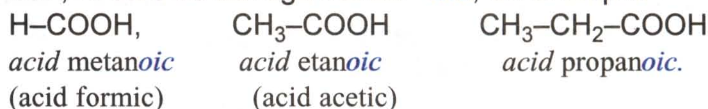
2 puncte

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu.

3.2. ACIZI CARBOXILICI

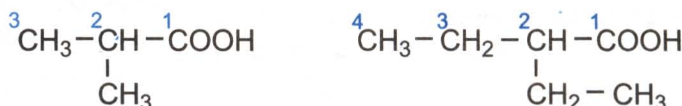
Acizii carboxilici sunt compuşi organici care conţin în moleculă grupa funcţională carboxil, –COOH.

Denumirea acizilor carboxilici se formează din: cuvântul ***acid*** urmat de ***numele hidrocarburii*** *cu acelaşi număr de atomi de carbon*, la care se adaugă sufixul ***–oic***; de exemplu:



$H–COOH$,	$CH_3–COOH$	$CH_3–CH_2–COOH$
acid metan**oic**	*acid* etan**oic**	*acid* propan**oic**.
(acid formic)	(acid acetic)	

În cazul acizilor care au în moleculă catene ramificate (sau alţi substituenţi), la formarea numelui trebuie să se precizeze şi poziţia lor. În acest scop, se numerotează atomii de C din catena de bază, începând cu atomul din grupa –COOH; de exemplu:



$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}OOH$ acid 2-metilpropanoic

$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(CH_2-CH_3)-\overset{1}{C}OOH$ acid 2-etilbutanoic.

Mulţi acizi carboxilici au denumiri uzuale, care se folosesc în practică; de exemplu: acid formic, H–COOH, acid acetic, CH_3–COOH.

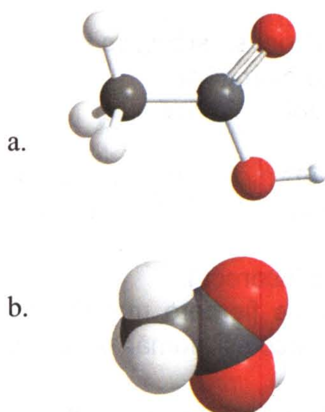


Fig. 3. 21. Imaginea moleculei de acid acetic:
a. model deschis;
b. model compact.

ACIDUL ACETIC

Acid acetic este denumirea uzuală a acidului etanoic, CH_3–COOH. El este cunoscut şi folosit din cele mai vechi timpuri sub numele de *oţet* (*acetum* = oţet în limba latină), deoarece constituie componentul majoritar al lichidului obţinut prin fermentarea naturală a vinului şi numit *oţet de vin*.

Imaginea moleculei de acid acetic este reprezentată în fig. 3.21.

FERMENTAŢIA ACETICĂ

Obţinerea etanolului prin fermentaţie alcoolică a condus la observaţia că procesul fermentativ nu se opreşte la stadiul de alcool. În condiţii obişnuite (fără adăugarea de substanţe chimice) şi în contact cu aerul, vinul natural continuă să fermenteze şi îşi modifică proprietăţile de gust, miros, aciditate; după un timp se constată practic transformarea vinului în oţet, proces numit *oţetirea vinului.*

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

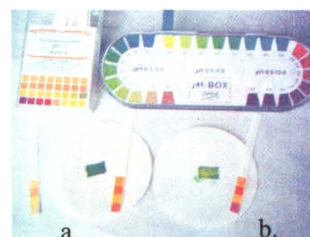
Mod de lucru. Pune 50 – 100 mL de vin alb într-un pahar (sau sticluţă) şi măsoară-i pH-ul Acoperă paharul cu o hârtie. O dată sau de două ori pe săptămână măsoară pH-ul vinului din pahar şi scrie rezultatele într-un tabel (vezi tabelul 3.2.). Experimentul se consideră încheiat, atunci când ajungi la valori de pH < 3.

Tabelul 3.2. Rezultatele experimentului privind fermentaţia acetică a etanolului dintr-o probă de vin.

Data	pH	Culoarea indicatorului de pH	Miros	Concluzii

Măsoară pH-ul oțetului alimentar din comerț. Miroase lichidul din pahar și oțetul. Compară toate rezultatele și enunță o concluzie.

Observații: pH-ul probei de vin scade odată cu trecerea timpului (vezi fig. 3. 22.); în final, valoarea lui se apropie sau chiar devine egală cu pH-ul oțetului; în final, proba din pahar miroase a oțet. *De ce?*



Un lichid care conține etanol, aşa cum este vinul, lăsat în contact cu aerul, este supus acțiunii unor bacterii (*Micoderma aceti*) existente în aer care, prin enzima (*alcooloxidaza*) pe care o produc, catalizează oxidarea etanolului, la acid acetic.

Are loc reacția chimică:



$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{+O_2/enzime} CH_3-C(=O)-OH + H_2O$$

*Procesul de transformare enzimatică a etanolului în acid acetic se numeşte **fermentație acetică.***

Acidul acetic de uz alimentar se obține numai prin *fermentația enzimatică a etanolului din vin* şi se comercializează sub numele de *oțet de vin*.

Acidul acetic se poate fabrica industrial din materii prime obținute, la rândul lor, prin metode de sinteză chimică. Acidul acetic obținut industrial este toxic pentru organism, din cauza substanțelor pe care le conține ca impurități (produşi secundari de reacție). Din acest motiv, este interzis să fie comercializat ca oțet alimentar.

Fig. 3. 22. pH–ul şi culoarea indicatorului roşu de metil în probe de vin: *a.* la începerea experimentului (proba conține etanol); *b.* după ce a avut loc fermentația acetică (proba conține acid acetic).

◆ PROPRIETĂȚI FIZICE

Acidul acetic anhidru, numit *acid acetic glacial*, este un lichid incolor, cu miros înțepător, caracteristic acizilor. Are p. f. şi p. t. ridicate, ceea ce îl face să fie *volatil* (p.f. = 118°C) la temperatura camerei şi să treacă în stare solidă (*cristalizează*) la temperaturi de doar 16,5°C. Acidul acetic este foarte uşor solubil în apă şi formează cu ea un amestec omogen în orice proporție, deoarece se formează legături de hidrogen (vezi fig. 3. 23).

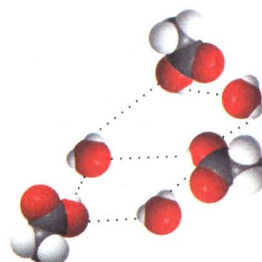


Fig. 3. 23. Legături de hidrogen între moleculele de acid acetic şi de apă.

◆ PROPRIETĂȚI CHIMICE

Proprietățile chimice ale acizilor carboxilici sunt influențate de prezența în moleculă, atât a grupei carboxil, – COOH, cât şi a radicalului hidrocarbonat.

Structura grupei carboxil *

Prezența grupelor carboxil în moleculele acizilor carboxilici le conferă proprietăți fizice şi chimice specifice acestei clase de compuşi organici, care sunt datorate structurii grupei funcționale, (imaginea acesteia este reprezentată în fig. 3. 24).

În structura grupei carboxil intră doi atomi de oxigen legați de acelaşi atom de carbon: unul printr-o legătură dublă, –C = O, celălalt printr-o legătură simplă, –C–O–H întrucât face parte din grupa hidroxil –O–H.

Diferența de electronegativitate dintre atomii de C, O şi H, care intră în alcătuirea grupei –COOH, determină *polarizarea* acesteia.

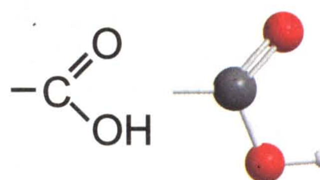
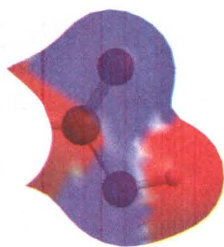


Fig. 3. 24. Grupa carboxil.



zone cu densitate de sarcină:
- negativă
- pozitivă

Fig. 3. 25. Reprezentarea schematică a polarizării grupei carboxil.

Polarizarea grupei carboxil (vezi fig. 3. 25.), care are ca efect slăbirea legăturii dintre atomii de O şi H din grupa – OH, face ca *hidrogenul să poată fi cedat ca* ***ion*** **H^+** ***(proton)*** în unele reacţii chimice.

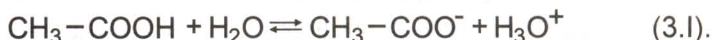
Caracterul acid

Acidul acetic, CH_3COOH poate să cedeze atomul de hidrogen al grupei –OH din grupa carboxil şi se transformă în ionul *acetat*, CH_3COO^-. *Acidul acetic este un acid.*

Caracterul de acid al acidului acetic se manifestă în reacţii chimice la care participă baze.

Reacţia acidului acetic cu apa

Acidul acetic *se dizolvă în apă*, ca urmare a stabilirii de legături de hidrogen. În soluţie apoasă, un anumit număr de molecule de *acid acetic ionizează*; ionii apăruţi în soluţie pot reaţiona, la rândul lor, pentru a reface acidul acetic:



$$CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+ \quad (3.I).$$

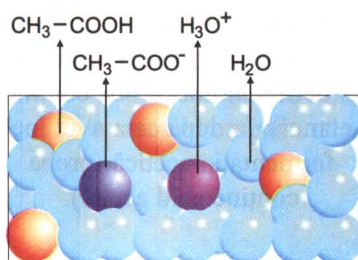
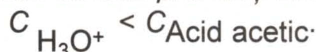


Fig. 3. 26. Reprezentarea schematică a ionizării acidului acetic în soluţie apoasă.

În soluţia apoasă de acid acetic există (în stare hidratată), atât molecule de CH_3COOH, cât şi anioni acetat, CH_3COO^- şi ioni hidroniu, H_3O^+. **Acidul acetic este un acid slab**, deoarece în urma proceselor care au loc la dizolvarea lui în apă, *ionizează numai parţial*, astfel încât *în soluţie* ***coexistă*** *molecule de acid acetic cu ionii proveniţi din ionizare* (vezi fig. 3. 26.); rezultă:



$C_{H_3O^+} < C_{Acid\ acetic}$.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Prepară în pahare sau eprubete următoarele soluţii apoase 3%: acid clorhidric HCl, acid acetic, CH_3COOH şi apă carbogazoasă (apă minerală sau sifon). Toarnă în fiecare soluţie 1-2 picături de soluţie de indicator de pH (metiloranj, roşu de metil sau turnesol). Măsoară pH-ul soluţiilor cu hârtie indicatoare de pH. Notează observaţiile în caiet.

Observaţii. În toate 3 paharele soluţiile s-au colorat în roşu, de intensităţi diferite (vezi fig. 3. 27). *De ce?*

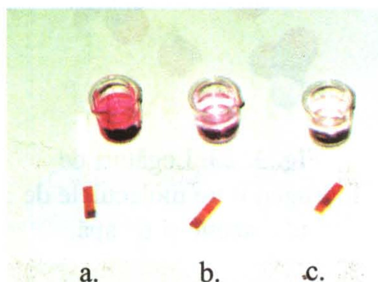


Fig. 3. 27. Culoarea indicatorului roşu de metil în soluţii apoase de acizi: a. HCl; b. CH_3COOH; c. apă carbogazoasă.

În urma dizolvării acizilor în apă se obţin soluţii care au caracter acid.

Culoarea indicatorului acido-bazic dă informaţii calitative despre puterea sau forţa acizilor (vezi fig. 3. 27): acidul acetic este mai puternic decât acidul carbonic (apa carbogazoasă) dar amândoi, făcând parte din clasa **acizi slabi** sunt mai puţin puternici (sunt mai slabi) decât HCl, care face parte din clasa de **acizi tari**.

Tăria acidului acetic *

Echilibrul chimic stabilit în urma reacţiei acidului acetic cu apa (3.I) este caracterizat prin constanta de echilibru, K_C (a cărei expresie se scrie aplicând legea acţiunii maselor), din care se scoate expresia constantei de aciditate a acidului acetic, K_a:

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]} \xrightarrow{[H_2O] = const.;\ K_c[H_2O] = const. = K_a} K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Constanta de aciditate a acidului acetic are valoarea,

$$K_a = 1,80 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}.$$

Cunoaşterea valorii constantei de aciditate permite aprecierea tăriei acidului, compararea lui cu alţi acizi, calcularea concentraţiei de ioni hidroniu dintr-o soluţie de acid ş.a.

Exerciţii

1. Aşează acizii carboxilici următori în ordinea crescătoare a tăriei lor: acid formic ($K_a = 17,70 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$), acid propionic ($K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$), acid acetic ($K_a = 1,80 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$).

2. Calculează $[H_3O^+]$ a unei soluţii de CH_3COOH 0,01 *M* ($K_a = 1,80 \cdot 10^{-5}$).

Rezolvare. $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$; $[H_3O^+] = \sqrt{1,80 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}}$;

$$[H_3O^+] = 4,25 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}.$$

Caracterul acid al acidului acetic se manifestă în reacţiile lui cu apa, metale active, oxizi de metale, hidroxizi şi săruri ale unor acizi mai slabi decât el, de exemplu carbonaţii.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Numerotează 6 eprubete. În eprubetele 1 - 4 pune câte unul din metalele: magneziu, Mg, fier, Fe, zinc, Zn şi cupru, Cu. În alte două eprubete, 5 şi 6 pune puţin oxid de calciu, CaO (var nestins). În fiecare din eprubetele 1 - 5 toarnă ~ 5 mL de soluţie de acid acetic 10%. În eprubeta 6 toarnă doar apă. Ce observi?

Observaţii: În eprubetele 1 – 3, cu Mg, Fe şi Zn au loc reacţii din care se degajă un gaz; în eprubeta 4, care conţine Cu nu se produce nici o reacţie (vezi fig. 3. 28). *De ce ?* În eprubetele 5 şi 6 au avut loc reacţii chimice: în cea cu acid acetic s-a obţinut o soluţie limpede iar în cea cu apă, un precipitat alb (vezi fig. 3. 29). *De ce ?*

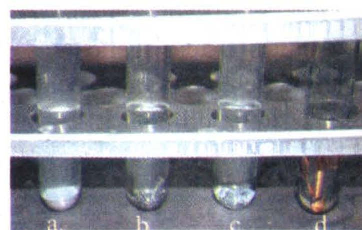
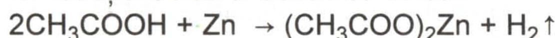


Fig. 3. 28. Reacţii între acidul acetic şi metale: a. Mg; b. Fe; c. Zn; d. Cu (nu reacţionează).

Reacţii cu metale reactive

Acidul acetic reacţionează cu metalele situate înaintea hidrogenului în seria *Beketov – Volta* cu degajare de hidrogen, H_2 şi formarea sării corespunzătoare (vezi fig. 3. 28); de exemplu, în cazul reacţiei acidului acetic cu zincul:



$$2CH_3COOH + Zn \rightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2\uparrow$$

acid acetic — acetat de zinc

Sărurile acidului acetic se numesc *acetaţi*; cei mai mulţi sunt solubili în apă.

Exerciţiu

Se dau următoarele metale: K, Hg, Ca, Ni, Ag, Sn. Se cere:

a) alege metalele care pot reacţiona cu acidul acetic (scrie simbolurile lor); argumentează alegerea făcută;

b) scrie ecuaţiile reacţiilor chimice dintre acidul acetic şi metalele de la punctual **a)**; denumeşte produşii de reacţie.



a. b.

Fig. 3. 29. Reacții ale CaO cu: a. apă; b. acid acetic.

Reacții cu oxizi ai metalelor

Acidul acetic reacționează cu oxizii metalelor, cu formarea sării corespunzătoare şi a apei (vezi fig. 3. 29); de exemplu, între acidul acetic şi oxidul de calciu, are loc reacția:



$$2CH_3COOH + CaO\downarrow \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O$$

acid acetic — acetat de calciu.

Exercițiu

Scrie ecuația reacției chimice care are loc între CaO şi apă (vezi activitatea experimentală); scrie numele uzuale ale compuşilor care conțin calciu.

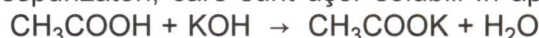
Rezolvare: $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow$

var nestins — var stins

Reacții cu hidroxizi

Acidul acetic reacționează cu hidroxizii, cu formarea acetatului corespunzător şi a apei. Are loc o *reacție de neutralizare.*

În urma reacției dintre acidul acetic şi hidroxizii alcalini: hidroxid de sodiu, NaOH şi hidroxid de potasiu, KOH se formează *acetații alcalini* corespunzători, care sunt uşor solubili în apă; exemplu:



$$CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O$$

acetat de potasiu



Fig. 3. 30. Titrarea unei soluții de acid acetic cu soluție de NaOH în prezență de fenolftaleină.

*

Reacțiile de neutralizare stau la baza metodelor de determinare cantitativă prin *titrimetrie (volumetrie)* bazată pe reacții acido-bazice.

Acidul acetic poate fi determinat cantitativ prin titrare cu o soluție de bază tare (NaOH sau KOH) care are concentrația cunoscută, în prezența fenolftaleinei ca indicator acido-bazic şi folosind o instalație simplă de tipul celei din fig. 3. 30.

Problemă

Calculează ce volum de soluție de NaOH 1 *M* este necesar pentru a neutraliza 10 mL de soluție de acid acetic 0,5 *M*.

R : 5 mL.

Reacția cu carbonați

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Părțile componente ale instalației sunt date în fig. 3. 31.a. În eprubeta (1) pune puțin carbonat de calciu, $CaCO_3$ (piatră de var, praf de cretă sau bucățele de marmură). Toarnă în eprubeta (1) ~ 5 mL de soluție apoasă de acid acetic 10%, fixează rapid dopul prin care trece tubul în formă de U şi introdu capătul liber al lui în soluția de apă de var din eprubeta (2). Notează observațiile în caiet.

Observații: în ambele eprubete au avut loc reacții chimice: din eprubeta (1) s-a degajat un gaz care a barbotat în soluția din eprubeta (2), în care s-a format un pecipitat alb (vezi fig. 3. 31.b). *De ce ?*

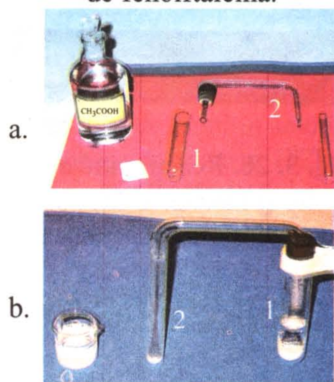
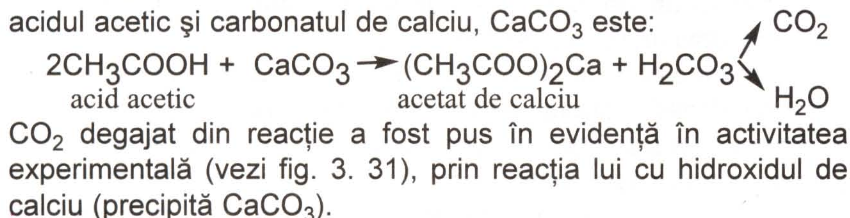


Fig. 3. 31. Reacția acidului acetic cu carbonat de calciu: a. părțile componente ale instalației; b. obținerea şi identificarea CO_2.

Acidul acetic reacționează cu carbonații, care sunt săruri ale acidului carbonic, H_2CO_3 un acid mai slab decât el. În urma

reacțiilor se formează acetații corespunzători şi acidul carbonic. Acidul carbonic este instabil şi se descompune în dioxid de carbon, CO_2 şi apă. De exemplu, ecuația reacției chimice dintre acidul acetic şi carbonatul de calciu, $CaCO_3$ este:



$$\underset{\text{acid acetic}}{2CH_3COOH} + CaCO_3 \rightarrow \underset{\text{acetat de calciu}}{(CH_3COO)_2Ca} + H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

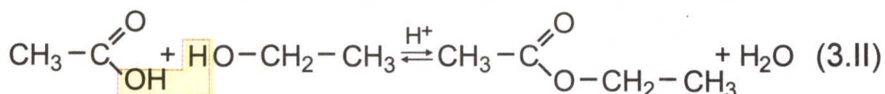
CO_2 degajat din reacție a fost pus în evidență în activitatea experimentală (vezi fig. 3. 31), prin reacția lui cu hidroxidul de calciu (precipită $CaCO_3$).

Reacția de esterificare

Reacția dintre un acid şi un alcool, prin care se elimină o moleculă de apă şi se formează un ester se numeşte ***reacție de esterificare***.

Reacțiile de esterificare ale acizilor carboxilici au loc în prezența unui acid tare (HCl sau H_2SO_4) capabil să pună în libertate o cantitate mare de ioni H^+, care au rol de catalizator.

În urma reacției dintre acidul acetic şi etanol (în prezență de acid tare) se elimină o moleculă de apă şi se formează *acetatul de etil*. Dar acetatul de etil format poate reacționa cu apa rezultată din reacție, refăcându-se astfel reactivii (vezi fig. 3. 32. a.). Cele două reacții, în sensuri opuse (reacții reversibile):



$$CH_3-C(=O)-OH + H-O-CH_2-CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3 + H_2O \quad (3.II)$$

- reacția în sensul → se numeşte *esterificare*;
- reacția în sensul ← se numeşte *hidroliză*.

S-a arătat experimental că, dacă amestecul de reactivi conține inițial: 1 mol de acid acetic şi un mol de etanol, reacțiile au loc în cele două sensuri, până când în vasul de reacție se vor găsi 0,33 moli de acidul acetic, 0,33 moli de etanol, 0,66 moli de acetat de etil şi 0,66 moli de apă; din acel moment s-a ajuns la *starea de echilibru* (concentrațiile tuturor substanțelor din sistem rămân constante).

Echilibrul de esterificare a acidului acetic cu etanol (3.II) este caracterizat de constanta de echilibru, K_c a cărei expresie este:

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]\,[H_2O]}{[CH_3COOH]\,[C_2H_5OH]}; \qquad K_c = 4 \text{ la } 25^0C.$$

Dacă se porneşte de la un amestec echimolar de acid acetic şi etanol, compoziția amestecului de reacție la echilibru este totdeauna aceeaşi şi anume: 1/3 moli acid, 1/3 moli etanol, 2/3 moli acetat de etil şi 2/3 moli de apă.

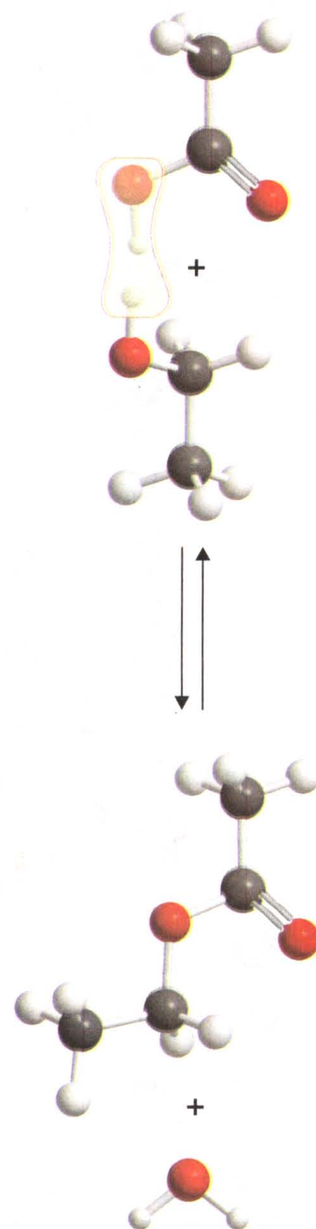


Fig. 3. 32. a. Modelarea reacției de esterificare între acidul acetic şi etanol.

Exercițiu

Enumeră modalitățile (învățate în clasa a IX-a la *Echilibrul chimic*) prin care se poate deplasa un sistem de reacție în direcția formării produşilor de reacție.

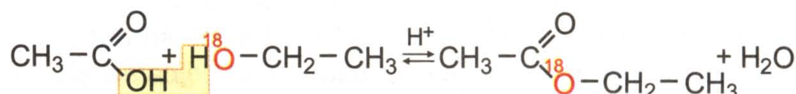
Pentru a scoate sistemul de reacție din starea de echilibru, sau pentru a realiza *desfăşurarea reacției în sensul în care se formează ester*, se poate acționa în două moduri:

- se foloseşte unul dintre reactivi în exces, de obicei alcoolul (de exemplu etanolul);

- se scoate din vasul de reacţie unul din produşi, pe măsură ce se formează; de obicei se îndepărtează prin distilare produsul cel mai volatil, care este esterul.

Pentru a stabili de la care dintre grupele funcţionale ale reactivilor se elimină oxigenul care intră în compoziţia apei, s-a lucrat cu alcool care conţinea ^{18}O (^{18}O este un *izotop radioactiv* al oxigenului, adică o specie de atomi de oxigen care are masa atomică, *A* = 18 şi care emite spontan radiaţii care pot fi detectate cu aparate speciale). În urma reacţiei s-a constatat că esterul era radioactiv şi apa nu, deci esterul conţinea ^{18}O (vezi fig. 3. 32. b.).

S-a dovedit astfel că eliminarea apei se face între grupa hidroxil a acidului şi atomul de hidrogen din grupa hidroxil a alcoolului:



$$CH_3-C(=O)-OH + H^{18}O-CH_2-CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-C(=O)-{}^{18}O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

Reacţia de esterificare, în care se elimină o moleculă de apă între o moleculă de acid acetic şi una de etanol (vezi fig. 3. 32. b.), este un exemplu de *reacţie de condensare*.

***Reacţiile de condensare** sunt reacţii în care două molecule se combină pentru a forma o moleculă mai mare, eliminând o moleculă mai mică (de obicei H_2O)[1].*

Când la reacţiile de esterificare participă molecule de *acizi dicarboxilici* şi de *dioli* (sau *trioli*), au loc reacţii de ***policondensare*** (polimerizare prin reacţii de condensare) şi se formează *poliesteri,* care sunt *polimeri de condensare*. Asfel de polimeri sunt folosiţi ca fire şi fibre sintetice, despre care vei învăţa în subcapitolul cu acest titlu (pag. 124).

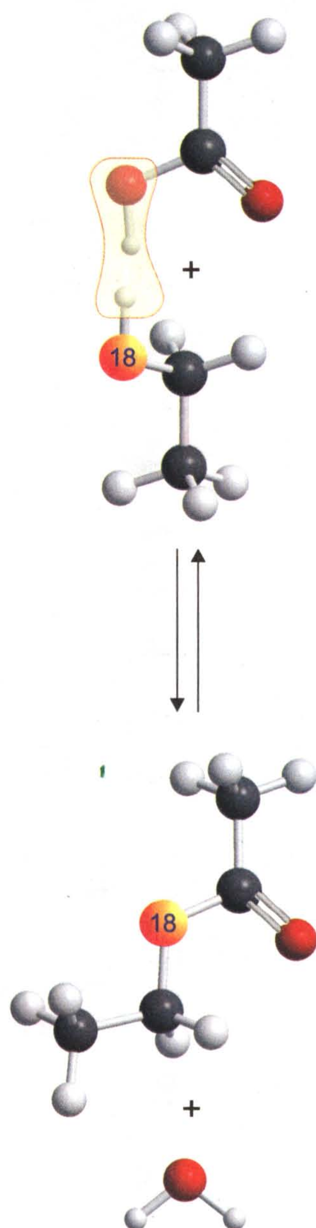


Fig. 3. 32. b. Modelarea reacţiei de esterificare între acid acetic şi etanol care conţine oxigen marcat, ^{18}O.

Denumirea esterilor se face în mod asemănător cu denumirea sărurilor şi anume: se înlocuieşte sufixul **-oic** (sau **-ic**) din numele acidului cu sufixul ***–at***, se adaugă prepoziţia ***de*** şi apoi ***numele radicalului*** hidrocarbonat din alcool; de exemplu: etano***at de*** *etil* sau acet***at de*** *etil.*

Acetatul de etil, ca şi mulţi alţi esteri, are un miros plăcut. Esterii sunt prezenţi în mulţi compuşi naturali; de exemplu, ei contribuie la *aroma* fructelor şi la *parfumul* florilor. (Despre arome şi parfumuri vei afla mai multe lucruri în subcapitolul cu acest titlu de la pag. 126).

Esterii se găsesc în natură sub formă de grăsimi şi uleiuri.

Grăsimile şi uleiurile sunt esteri ai glicerinei cu acizi graşi.

---

1. Clayden, Greeves, Warren and Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press (2001, pag. 692).

ACIZI GRAŞI

*Acizii carboxilici care au în moleculă o catenă liniară cu un număr par de atomi de carbon ($n \geqslant 4$), se numesc **acizi graşi**.*

Acizii graşi se împart în *două categorii*, în funcţie de natura catenei (radical hidrocarbonat):

- *acizi graşi **saturaţi***, care conţin ***numai*** *legături simple*, σ între atomii de carbon vecini; ei au formula moleculară: $CH_3-(CH_2)_n-COOH$;

- *acizi graşi **nesaturaţi***, care conţin *cel puţin o* ***legătură dublă*** C=C (pe lângă legăturile simple, σ).

Acizii graşi se găsesc, în principal, sub formă de *esteri cu glicerina*, în materiile organice grase (grăsimi şi uleiuri).

Modelele compacte ale unor acizi graşi întâlniţi în produse naturale, intrând în compoziţia grăsimilor de origine de animală şi vegetală, sunt prezentate în fig. 3. 33 şi fig. 3. 34.

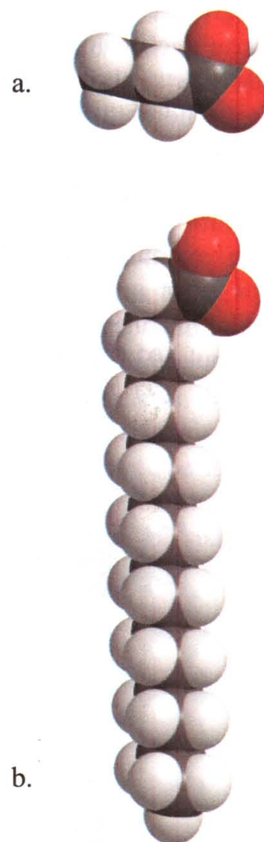


Fig. 3. 33. Imaginea a doi acizi graşi saturaţi:
a. acid butanoic;
b. acid stearic.

ACIZI GRAŞI SATURAŢI *

Acizi graşi saturaţi, se găsesc preponderent în grăsimile de origine animală:

- acidul butanoic (acid butiric), $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ sau $CH_3-(CH_2)_2-COOH$, este acidul cu 4 atomi de C (vezi fig. 3. 33), adică primul din seria acizilor graşi; el se găseşte în untul făcut din lapte de vacă;

- acizii capronic, caprilic şi caprinic (n = 6, 8, respectiv 10 atomi de C), se găsesc în untul din lapte de capră;

- acidul lauric, $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$, (n = 12) predomină în untul de origine vegetală obţinut din *laptele* din nuca de cocos;

- acidul palmitic, $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ (acidul cu n = 16) şi acidul stearic, $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$, (n = 18) (vezi fig. 3. 33) sunt constituenţi principali ai grăsimii din corpurile animalelor.

ACIZI GRAŞI NESATURAŢI

Acizi graşi nesaturaţi intră în compoziţia uleiurilor care se extrag din seminţele sau fructele unor plante:

- acidul oleic (vezi fig. 3. 34) are în moleculă 18 atomi de carbon (n = 18) şi o legătură dublă C=C; el are formula de structură plană: $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ şi este constituentul principal (în forma *cis*) al grăsimii din untul de cacao şi din unele uleiuri;

- acidul linoleic (n = 18 şi 3 duble legături C=C) face parte din esterii care se găsesc în uleiuri vegetale: ulei de soia, de porumb.

Acizii graşi intră în compoziţia *săpunurilor*, produse indispensabile pentru igiena şi sănătatea oamenilor. Din acest motiv, cerinţa de acizi graşi pe plan mondial a crescut, odată cu dezvoltarea societăţii omeneşti şi cu creşterea nivelului de civilizaţie.

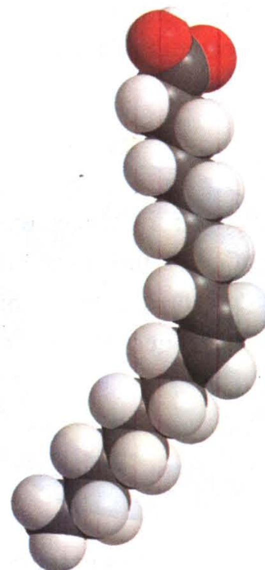


Fig. 3. 34. Imaginea acidului oleic.

Exerciţiu

Enunţă două metode de obţinere a acizilor graşi pornind de la compuşi care există în natură (vezi echilibrul de esterificare şi oxidarea alcanilor superiori).

Rezolvare: din grăsimi (esterii lor cu glicerina) prin reacţia de hidroliză; prin oxidarea catalitică a parafinei.

SĂPUNURI ŞI DETERGENŢI

Ştii că?

Acizi graşi se găsesc, în cantităţi foarte mici (sub 1%) şi în petrol, de unde se obţin prin prelucrarea cu hidroxid de sodiu a unor fracţiuni petroliere. Ei sunt constituenţi ai *acizilor naftenici* şi au fost descoperiţi de *Markovnikov* în anul 1892. Structura unor acizi naftenici din petrolul românesc a fost stabilită în anul 1938, de către *C. D. Neniţescu* şi *D. Isăcescu*.

Săpunurile şi detergenţii sunt folosiţi pentru a elimina petele grase şi murdăria din ţesuturi şi de pe piele, păr etc., pe care le adună şi le duc în apa de spălare.

Consumul de săpun pe cap de locuitor este un indicator folosit pentru aprecierea gradului de civilizaţie al populaţiei unei comunităţi umane.

Săpunurile şi detergenţii moderni sunt ilustrarea practică a regulii *cine se aseamănă se dizolvă*, despre care ai învăţat în clasa a IX-a la capitolul *Soluţii*. Aceasta arată că substanţele se dizolvă în solvenţi care au structură asemănătoare (recapitulează cele învăţate despre: dizolvare, solubilitate, solvenţi).

Săpunurile şi detergenţii aparţin unor clase de compuşi organici diferite, dar moleculele lor sunt alcătuite din aceleaşi *două părţi componente caracteristice:* o catenă (radical hidrocarbonat) lungă, numită ***coadă***, care are la una dintre extremităţi o grupă funcţională solubilă în apă, numită ***cap.***



Fig. 3. 35. Imaginea stearatului de sodiu.

SĂPUNURI

***Săpunurile** sunt săruri de sodiu (sau de potasiu, calciu) ale acizilor graşi.*

Exemple de săpunuri: stearatul de sodiu, CH_3-$(CH_2)_{16}$-COONa (vezi fig. 3. 35) şi palmitatul de sodiu, CH_3-$(CH_2)_{14}$-COONa, sunt săpunuri solide; sărurile de potasiu, K ale aceloraşi acizi graşi sunt săpunuri moi; săpunurile medicinale conţin şi substanţe antiseptice.

Pentru a înţelege mai uşor modul în care acţionează săpunurile, notăm acidul stearic în modul general, R-COOH; stearatul de sodiu, se scrie simplificat: R-COONa. Stearatul de sodiu (vezi fig. 3. 35) este o sare; grupa –COONa este solubilă în apă şi ionizează în soluţie în ioni: R-COO^- şi Na^+.

Anionii R-COO^- sunt alcătuiţi dintr-o catenă R- lungă nepolară, *coadă*, care are la una din extremităţi o grupă polară, -COO^- *grupă de cap* sau, pe scurt, *cap*.

Aceşti anioni R-COO^- posedă un *caracter dublu*, polar şi nepolar, care le asigură capacitatea de spălare.

Cele *două părţi componente ale anionului* pot fi caracterizate astfel:

- partea catenă (radical hidrocarbonat), nepolară, care constituie *coada* este *hidrofobă* (*hidrofob* = care respinge apa); ea poate să pătrundă în picăturile foarte mici de grăsime (şi în murdărie) sau să le înconjoare izolându-le, în timp ce,

- grupa funcţională –COO^-, care constituie *capul* polar este *hidrofilă* (*hidrofil* = care iubeşte apa) şi rămâne la suprafaţa lor.

Săpunul formează un *ansamblu* care este: printr-o parte a sa *solubil în apă*, (datorită legăturilor de hidrogen) şi prin alta se poate amesteca sau chiar este *solubilă în grăsimi* (vezi fig.3. 36). În acest fel, apa cu săpun adună şi izolează grăsimile (şi murdăria) din apă şi de pe suporturile solide murdare şi deci *spală*.

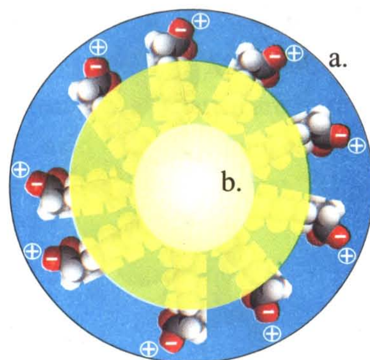


Fig. 3. 36. Reprezentarea schematică a modului de acţiune a unui săpun la interfaţa apă-grăsime (sau murdărie): a. apă; b. grăsime.

Moleculele care au un caracter dublu şi pot fi, deopotrivă, hidrofobe şi hidrofile sunt numite *agenţi activi de suprafaţă* sau *surfactanţi,* pentru că se acumulează şi acţionează la nivelul suprafeţelor de contact.

Săpunurile sunt *agenţi activi de suprafaţă (surfactanţi).* Ei acţionează la nivelul suprafeţei care desparte apa de grăsimi (sau de murdărie).

Săpunurile se obţin prin hidroliza grăsimilor animale sau vegetale cu baze tari, reacţie numită *saponificare.* Grăsimile se amestecă cu o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu (sodă caustică); amestecul se fierbe la foc mic şi după un timp se adaugă sare de bucătărie (clorură de sodiu). Solidul obţinut prin răcire este săpunul.

Ştiai că?

Nu se poate spăla cu săpun folosind apă dură, deoarece ionii de Ca^{2+} şi Mg^{2+} formează cu săpunurile precipitate de $(R\text{-}COO)_2Ca$ şi $(R\text{-}COO)_2Mg$.

Pentru a evita acest inconvenient, se elimină ionii de calciu şi magneziu conţinuţi în apă, prin precipitarea lor cu ajutorul unor substanţe, care se adaugă înainte de folosirea săpunului. De exemplu, atunci când se spală rufe foarte murdare sau pătate cu grăsimi, se adugă *sodă de rufe* (carbonat de sodiu, Na_2CO_3) în apa de spălare (precipită carbonaţii de calciu şi de magneziu) şi abia apoi săpun.

DETERGENŢI

Detergenţii *sunt agenţi activi de suprafaţă (surfactanţi) de sinteză.*

Modurile de a acţiona ale detergenţilor şi săpunurilor sunt identice.

Moleculele detergenţilor conţin, ca şi cele ale săpunurilor, o *grupă hidrofilă* – ***cap*** - şi o *parte hidrofobă* voluminoasă – ***coada***.

Partea hidrofobă este constituită din catene care pot fi alifatice: radicali alchil, R-, aromatice: radicali aril, Ar- sau mixte (conţin ambele tipuri de radicali) (vezi fig. 3.37).

Partea hidrofilă poate fi asigurată de diferite tipuri de grupe funcţionale ionice sau neionice (dar care pot forma legături de hidrogen), pe baza cărora se face clasificarea detergenţilor în: ionici şi neionici.

*

Clasificarea detergenţilor, după natura grupelor hidrofile:

a. *detergenţi ionici*, care pot fi:

❑ *detergenţi anionici*: pot conţine:

- grupa funcţională *acid sulfonic*, $-SO_3H$ sub formă de sare, $-SO_3^-Na^+$; de exemplu sarea de sodiu a unui acid alchil sulfonic, $R\text{-}SO_3^-Na^+$ sau a unui acid alchil-arilsulfonic (de exemplu, p-dodecilbenzensulfonat de sodiu);
- grupa funcţională a unor esteri ai acidului sulfuric ($HO\text{-}SO_3H$) cu alcooli (R-OH), numiţi *sulfaţi acizi de alchil*, $R\text{-}O\text{-}SO_3H$, sub formă de sare de sodiu, $R\text{-}O\text{-}SO_3^-Na^+$;

❑ *detergenţi cationici*: sunt *săruri de amoniu cuaternar* ale unor alchil-*amine.*

b. *detergenţi neionici* : polieteri, care conţin un număr mare (n = 10) de grupe etoxi, $-CH_2-CH_2\text{-}O\text{-}$, de exemplu: polietoxietilen, $R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-})_nH$.

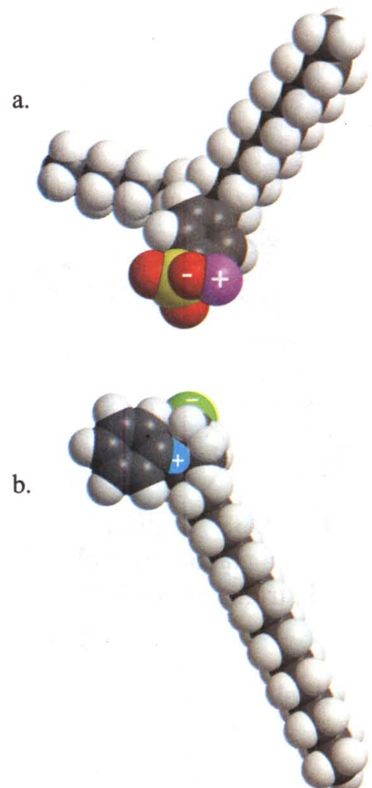


Fig. 3. 37. Imaginile unor molecule de detergenţi ionici: a. anionic; b. cationic.

În detergenţii comerciali se găsesc diferiţi ***aditivi*** care le conferă proprietăţi şi calităţi suplimentare.

Activitate de tip proiect

Întocmeşte un referat cu tema „*Aditivi în detergenţi*"; câteva exemple:

- *substanţe fluorescente* (care absorb razele ultraviolete şi emit lumină în domeniul vizibil al spectrului) destinate să dea impresia de strălucire şi de o mai bună curăţire a ţesăturii;
- *polifosfaţi*, ioni voluminoşi care înconjoară ionii Ca^{2+} conţinuţi în apa dură şi îi împiedică să se întâlnească cu anionii de detergent şi deci să precipite; fosfaţii sunt îngrăşăminte chimice cu mare putere nutritivă, care favorizează dezvoltarea microorganismelor şi a vegetaţiei acvatice din apele poluate cu detergenţi, putându-se ajunge la distrugerea faunei şi chiar la transformarea lacurilor în mlaştini;
- anumite *enzime* care rezistă în condiţiile din maşinile de spălat rufe şi pot schimba comportarea proteinelor din interiorul murdăriei fără să afecteze fibrele din materialul spălat.

Principalul *dezavantaj al detergenţilor* obişnuiţi este faptul că ei *nu sunt biodegradabili*, aşa cum sunt săpunurile. Acest fapt are consecinţe ecologice importante: atunci când sunt deversaţi în râuri şi lacuri, bacteriile nu sunt capabile să distrugă catenele lor laterale ramificate şi apele din natură se acoperă de spumă.

Problema a fost rezolvată prin sinteza detergenţilor care au în molecule catene liniare (vezi fig. 3. 37), care pot fi distruse de bacterii în condiţii aerobe. Au apărut astfel ***detergenţii biodegradabili***, a căror putere de spălare este la fel de bună ca a izomerilor lor cu catenă ramificată.

Detergenţii neionici au drept grupă de cap a moleculei, grupa $–O-CH_2-CH_2-OH$, care se ataşează la apă prin legături de hidrogen. Acest tip de detergenţi stabilizează spuma mai puţin decât cei ionici şi este mai eficient la îndepărtarea murdăriei la temperatură scăzută. Aceste proprietăţi reprezintă avantaje pentru *folosirea lor în maşina de spălat*, întrucât *nu formează spumă* şi *asigură economie de energie electrică* prin folosirea apei mai puţin calde.

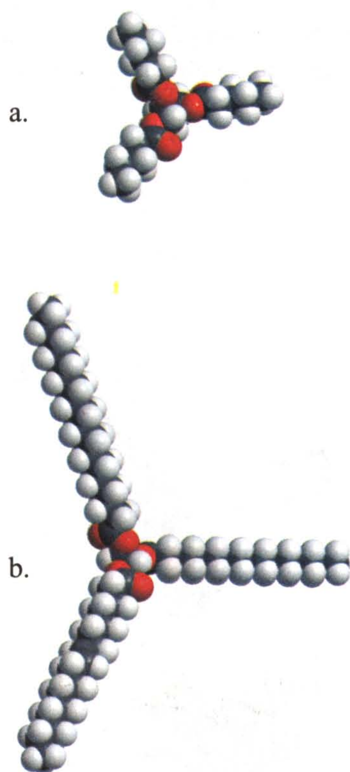


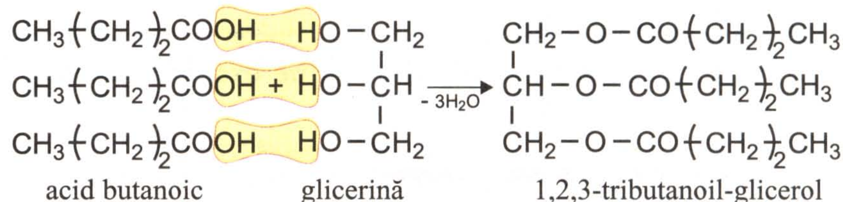
Fig. 3. 38. Trigliceride:
a. tributanoil glicerol;
b. trigliceridă mixtă.

GRĂSIMI

Grăsimile *sunt amestecuri de esteri simpli sau micşti ai glicerinei cu acizi graşi saturaţi sau nesaturaţi.*

Toate *grăsimile sunt triesteri ai glicerinei cu acizi graşi*, adică *trigliceride* (vezi fig. 3. 38). Ele au în moleculă două componente: partea din *glicerină* (glicerol) şi părţile rămase din *acizii graşi* care au catene (radicali hidrocarbonaţi) lungi.

Exemplu de formare a celei mai simple trigliceride, 1,2,3-tributanoil-glicerol (vezi fig. 3. 38.a):



După natura resturilor de acizi graşi pe care îi conţin în moleculă, triesterii glicerinei pot fi:

- *trigliceride simple*: se formează în urma reacţiei glicerinei cu un singur tip de acid gras; de exemplu: 1,2,3-tributanoil-glicerol

(vezi fig. 3. 38. a.), 1,2,3-tristearil-glicerol (tristearina - fig. 3. 39.);

- *trigliceride mixte*: se formează în urma reacției glicerinei cu 2 sau 3 acizi grași diferiți; de exemplu: 1-palmitil-2-stearil-3-oleil-glicerol (vezi fig. 3. 38.b.).

La temperatură obișnuită (ambiantă), grăsimile se pot găsi în stare solidă sau lichidă. Se obișnuiește, în mod curent, să se numească *grăsimi*, compușii solizi și *uleiuri* cei fluizi.

Diferențele dintre grăsimi și uleiuri corespund diferențelor dintre acizii grași de la care provin, ale căror resturi fac parte din molecula de trigliceridă.

Materiile grase care se găsesc în stare naturală în organismele vii (plante și animale) sunt amestecuri, având compoziții variate, de molecule de trigliceride ale unor acizi grași.

GRĂSIMI SATURATE

Tristearina este esterul triplu al glicerinei, obținut în urma reacției dintre 3 molecule de acid stearic și o moleculă de glicerol (vezi fig. 3. 39).

Acidul stearic, CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH, este un exemplu de *acid gras saturat*.

Consecința înlănțuirii atomilor de carbon legați numai prin legături simple, σ este existența unei *catene flexibile*: fiecare element structural $-CH_2-CH_2-$ joacă rolul unei axe de rotație. Drept urmare, acidul stearic se poate găsi, fie sub formă de *catenă lungă în zig – zag*, fie poate lua o formă mai *compactă*.

În stare naturală, în trigliceride, catenele de acid gras se înfășoară și se întrepătrund unele în altele, precum și cu catenele moleculelor vecine, conducând la *structuri compacte*.

Această structură explică de ce *grăsimile saturate sunt solide* la temperatură ambiantă.

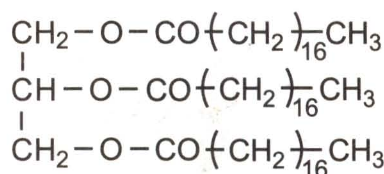


Fig. 3. 39. Formula moleculei de tristearină.

Proprietăți fizice

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. a. În 3 eprubete numerotate toarnă câte 3-5 mL dintr-unul din următorii solvenți: apă, benzină, etanol. În fiecare eprubetă, introdu o bucățică (~ 1 cm^3) de grăsime (untură, unt, sau margarină) și agită eprubeta. Astupă cu dopuri eprubetele cu apă și etanol și încălzește-le pe baie de apă (într-un pahar cu apă fiartă). Notează observațiile. **b.** Într-o lingură de ars sau într-o capsulă de porțelan pune puțină grăsime. Încălzește ușor la o flacăra până se topește și apoi las-o să se răcească. Observă modificările stării de agregare.

Observații: **a.** grăsimea nu se dizolvă în apă și plutește la suprafața ei, dar se dizolvă în solvenți organici (în etanol la încălzire) (vezi fig. 3. 40). **b.** grăsimea se topește la cald și se solidifică din nou la răcire. *De ce?*

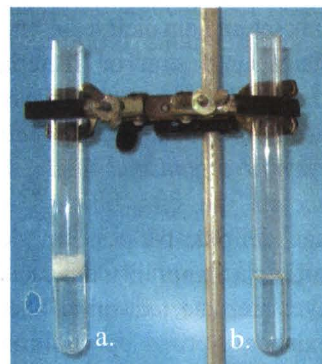


Fig. 3. 40. Proprietățile fizice ale grăsimilor; solubilitate în:
a. apă;
b. toluen.

Substanțele naturale care se dizolvă în hidrocarburi și în alcooli, dar nu se dizolvă în apă se numesc ***lipide***. Grăsimile sunt lipide.

Pe baza structurii moleculare a tristearinei, poți prevedea **proprietățile fizice ale grăsimilor saturate**. Grăsimile nu conțin în moleculă atomi de H legați de atomi de O și deci *nu pot forma legături de hidrogen*. Acest fapt are consecințe practice importante.

Grăsimile *nu sunt solubile în apă*. Această proprietate este un *avantaj pentru organism*: moleculele de grăsime pot fi înmagazinate (*stocate*) în corp, constituind rezerva lui de combustibil. În plus, nu cer corpului rezervoare speciale pentru stocare şi servesc drept strat izolator (vezi fig. 3. 41).

Grăsimile sunt *solubile în solvenți organici nepolari*, datorită catenelor voluminoase nepolare din structura lor.

Grăsimile *au densitate mai mică decât a apei* (plutesc pe apă), deoarece în structurile compacte catenele nu sunt stâns legate şi între ele rămân goluri cu aer.

Grăsimile *se topesc* la o uşoară încălzire şi prin răcire devin solide.

Grăsimile saturate sunt fabricate în organismele animalelor şi se acumulează în corpul acestora. Grăsimile animale se separă din țesuturile în care sunt conținute, prin topire. Grăsimea topită se solidifică în timp, la temperatura ambiantă. Grăsimile animale sunt suficient de pure pentru a se folosi direct în alimentație, fără a fi rafinate.



Fig. 3. 41. Grăsimea este folosită ca rezervă de hrană şi energie şi ca strat izolator termic (în cocoaşa cămilei).

GRĂSIMI NESATURATE

***Grăsimile nesaturate* – *uleiuri* -** *sunt triesteri ai glicerinei cu acizi graşi, care conțin în compoziția lor resturi de acizi graşi nesaturați.*

Acidul oleic, $C_{18}H_{34}O_2$ este un *acid nesaturat* care conține *o singură legătură dublă* C=C. Molecula de acid oleic nu mai poate să se rotească în jurul legăturii duble (vezi pag. 37) şi catena lungă este mai puțin flexibilă, decât în molecula de acid stearic (vezi fig. 3. 34 şi 3. 33. b).

Prezența dublei legături are un efect important asupra formei moleculei de ***trigliceridă 1,2,3- trioleilglicerol***. Moleculele trigliceridei acidului oleic nu se întrepătrund şi nu se tasează la fel de uşor ca cele de tristearină şi deci ele sunt mult mai puțin compacte. Grăsimile nesaturate nu pot exista în stare solidă la temperatura ambiantă, ci sunt fluide: sunt *uleiuri*.

Acidul linoleic este un *acid gras* ***polinesaturat*** deoarece conține *3 duble legături* C=C în moleculă. Esterii lui cu glicerina sunt lichizi şi se găsesc în uleiuri vegetale: ulei de soia, de porumb.

Principalele *consecințe ale polinesaturării* asupra proprietăților grăsimilor nesaturate sunt: rigiditatea mult mai mare a moleculei de trigliceridă şi reactivitatea chimică.

Uleiul vegetal polinesaturat, în contact cu aerul, produce o peliculă, fie la suprafața sa, fie pe suprafața pe care este aplicat, deoarece legăturile duble se scindează sub acțiunea oxigenului din aer şi are loc o *reacție de polimerizare*.

Aceste proprietăți stau la baza *aplicațiilor practice ale uleiurilor polinesaturate* care sunt ***uleiuri sicative***.

Vopselele în ulei sunt alcătuite dintr-un colorant (de tip pigment), aflat în suspensie într-un ulei sicativ (de exemplu ulei de in, la care se adaugă substanțe de umplutură, oxizi de metale şi substanțe cu rol de catalizator).

De ştiut!

Atunci când se foloseşte un ulei pentru prăjit, procesul de rupere a legăturilor duble este accelerat, deoarece el este favorizat de temperatură. În urma unor reacții de oxidare cu O_2 din aer se formează *radicali liberi* care provoacă polimerizarea resturilor de acizi graşi nesaturați din ulei: se observă formarea unui strat de material solid – produsul de polimerizare. *Radicalii liberi sunt foarte dăunători pentru organismul uman.* În consecință, nu este bine să se adauge ulei proaspăt peste un ulei folosit deja la prăjit, din două motive: prezența radicalilor liberi preexistenți provoacă polimerizarea uleiului nou introdus (se consumă mai repede) şi concentrația lor în preparatul alimentar creşte (creşte efectul dăunător asupra organismului).

Activitate de tip proiect

Întocmește un referat cu tema „*Plantele-sursă de uleiuri*". Informații utile poți găsi în cele ce urmează.

Plantele își înmagazinează rezervele de hrană în tulpină, rădăcină, bulbi și frunze, sub formă de polizaharide. Din acest motiv, *grăsimile plantelor*, care sunt *uleiuri se găsesc* preponderent *în semințele și fructele* acestora. Ele constituie rezerva de hrană necesară pentru dezvoltarea și creșterea embrionului. Câteva exemple sunt date în fig. 3. 42.

Pentru a fi folosite în alimentație, uleiurile brute, obținute prin presare, se rafinează.

Grăsimile vegetale, fluide, pot fi transformate în grăsimi solide prin reacția de *hidrogenare*: resturile de acizi nesaturați din trigliceride devin catene saturate și se obțin *grăsimi saturate de origine vegetală*. În acest fel se fabrică ***margarina***.

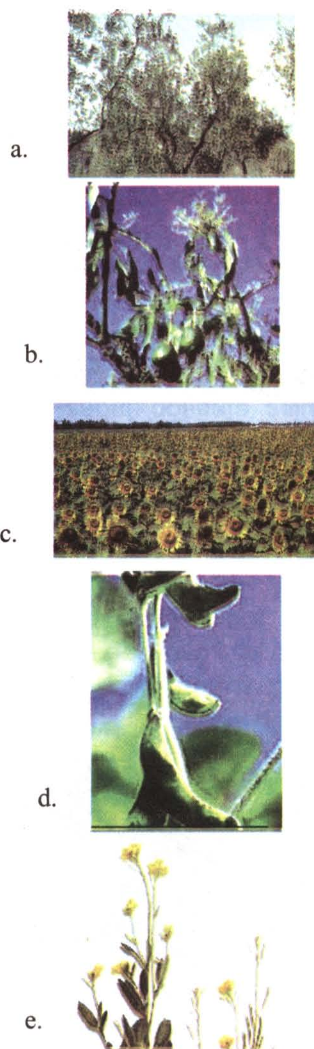


Fig. 3. 42. Grăsimi de origine vegetală se găsesc în fructe și semințe ale unor plante: a. măslin; b. avocado; c. floarea soarelui; d. soia; e. rapița.

Importanța practică și acțiunea biologică a grăsimilor

Rolul esențial al grăsimilor este acela de *rezervă de combustibil pentru organism.*

Atunci când sunt oxidate complet, în cadrul proceselor de *ardere* din corp, grăsimile se transformă în CO_2 și apă și se eliberează o cantitate mare de energie.

Materiile grase din hrană au și alte roluri secundare foarte variate.

Activitate de tip proiect

Întocmește un referat în care să dezvolți tema „*Rolul grăsimilor în organism*". Câteva indicații găsești în continuare.

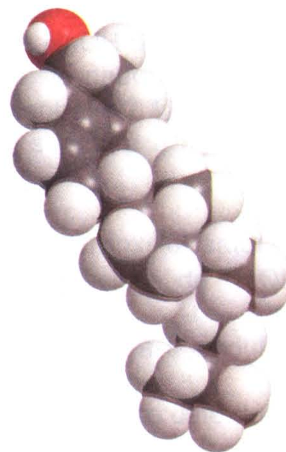
Grăsimile au *rol de solvent* pentru numeroși compuși care dau gust alimentelor și pentru unele molecule care le dau culoare.

Grăsimile sunt folosite de oameni și animale și pentru a unge (a lubrifia) firele de păr și pielea.

Organismul poate folosi carbonul din catene lungi și flexibile furnizate de grăsimile saturate, pentru a fabrica ***colesterol*** (vezi fig. 3. 43). În acest fel se mărește concentrația acestuia în plasma sanguină, peste valoarea normală. Colesterolul (compus *indispensabil pentru buna funcționare a organismului*) se poate depune pe pereții vaselor de sânge și determină apariția unor boli cardio-vasculare.

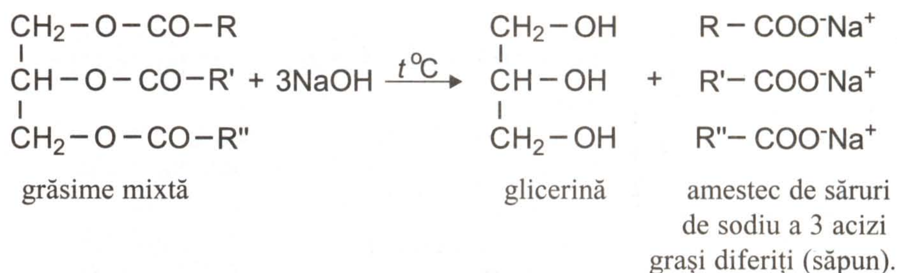
Untul de cacao, obținut din uleiul extras din boabe de cacao, conține trioleil-glicerol și se folosește la prepararea ciocolatei. Proprietatea ciocolatei de a se topi brusc la 34^0C (aproape de temperatura corpului) se datorește prezenței acidului oleic în untul de cacao din compoziția ei și îi asigură calitatea.

Laptele este un amestec de grăsimi care formează o emulsie cu apa în care ele se găsesc dispersate în picături de dimensiuni minuscule.


Fig. 3. 43. Imaginea moleculei de colesterol.

Reacția de saponificare *

Grăsimile reacționează cu soluții apoase de baze tari (NaOH sau KOH); are loc o reacție de hidroliză, în urma căreia se formează sărurile de sodiu (sau de potasiu) ale acizilor grași din compoziția grăsimii și se reface glicerina:



Întrucât săruri ale acizilor graşi sunt folosite ca săpunuri, *reacţia de hidroliză bazică a grăsimilor se numeşte* ***saponificare***.

Obţinerea săpunului

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Pune ~ 5 g de grăsime într-o capsulă de porţelan (vezi fig. 3. 44.), adaugă ~ 20 mL de soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, NaOH 40% şi amestecă folosind o spatulă sau o baghetă de sticlă. Încălzeşte la flacăra unui bec de gaz. În timpul fierberii, amestecă şi adaugă din când în când apă distilată. După 30 de minute, verifică dacă saponificarea este completă (proba de solubilizare în apă). Opreşte încălzirea şi adaugă în capsulă, sub agitare 25 mL de soluţie saturată caldă de clorură de sodiu, NaCl. Lasă să se răcească amestecul şi apoi separă săpunul solid de soluţie.

Observaţii: prin acţiunea hidroxidului de sodiu asupra unei grăsimi, la fierbere, s-a obţinut săpun.

Grăsimile animale sunt folosite pentru fabricarea săpunurilor prin acţiunea sodei caustice (hidroxid de sodiu, NaOH) asupra lor, la fierbere, atât în gospodăriile individuale, cât şi la scară industrială.



Fig. 3. 44. Obţinerea săpunului în laborator.

Concluzii

- Acizii sunt derivaţi monofuncţionali ai hidrocarburilor care conţin una sau mai multe grupe carboxil, -COOH.
- Acizii carboxilici au caracter acid şi dau toate reacţiile caracteristice acizilor.
- Acizii carboxilici reacţionează cu alcoolii, formându-se esteri; reacţia se numeşte esterificare şi poate avea loc în ambele sensuri. Reacţia inversă esterificării este reacţia de hidroliză.
- Acizii carboxilici care au în moleculă o catenă liniară cu un număr par de atomi de carbon ($n \geq 4$) sunt acizi graşi.
- Sărurile de sodiu sau de potasiu ale acizilor graşi sunt săpunuri. Săpunurile se obţin prin reacţia de saponificare a grăsimilor.
- Săpunurile şi detergenţii sunt agenţi activi de suprafaţă (surfactanţi); ei au capacitate mare de spălare.
- Grăsimile sunt amestecuri de esteri simpli sau micşti ai glicerinei cu acizi graşi saturaţi sau nesaturaţi.
- Grăsimile, denumite şi lipide sunt insolubile în apă şi solubile în hidrocarburi şi în alcooli. Grăsimile reprezintă rezerva de combustibil (de energie) a organismelor vii.
- Grăsimile saturate sunt solide, se topesc la o încălzire uşoară şi sunt mai ales de origine animală.
- Grăsimile nesaturate sunt fluide şi se găsesc în seminţele şi fructele plantelor. Din acestea se obţin grăsimi saturate de origine vegetală (margarina) prin hidrogenare.



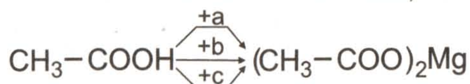
EXERCIȚII ŞI PROBLEME

1. Un acid monocarboxilic saturat, $C_nH_{2n}O_2$, conține 40% C. Determină formula moleculară a acidului. Scrie formula de structură şi denumeşte acidul determinat.

2. Se consideră că 110 g de soluție de acid acetic ar reacționa cu 122,6 g de Na. Scrie ecuația reacției chimice care are loc şi calculează concentrația procentuală a soluției de acid acetic.

3. Peste 200 g de soluție de acid acetic de concentrație 20 % se adaugă soluție de hidroxid de potasiu de concentrație 10%.
a) Calculează masa de soluție de hidroxid de potasiu necesară neutralizării întregii cantități de acid.
b) Calculează masa de acetat de potasiu obținută.

4. Se consideră schema de reacții:



Determină substanțele necunoscute a, b, c. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare schemei.

5. Se supun fermentației acetice 300 g soluție de etanol de concentrație 46%. 30% din acidul acetic obținut reacționează cu pulbere de aluminiu proaspăt preparată şi rezultă acetatul de aluminiu, substanță cunoscută în medicină sub numele de „apă de *Burow*". Se cere:
a) calculează masa de acid acetic obținută prin fermentația acetică a etanolului;
b) calculează masa de aluminiu de puritate 80% necesară reacției cu acidul acetic şi masa de acetat de aluminiu obținută, ştiind că randamentul reacției este de 75%.

6. Peste 20 g de $CaCO_3$ se adaugă soluție de acid acetic în exces. În urma reacției care are loc se degajă 3,584 dm^3 CO_2 (c.n.).
a) Calculează puritatea carbonatului de calciu.
b) Calculează masa de acetat de calciu obținută.

7. 200 g soluție de acid acetic de concentrație 98% se supune reacției de esterificare cu etanol. Scrie ecuația reacției chimice care are loc şi calculează masa de acetat de etil obținută ştiind că randamentul reacției este de 66%.

8*. Constanta de echilibru, K_C, a reacției de esterificare a acidului acetic cu etanolul este 4. Ştiind că se supun esterificării 48 g de acid acetic şi 46 g de etanol, calculează compoziția, în procente molare, a amestecului obținut la echilibru.

9*. Se supun saponificării 8,90 g tristearină cu soluție de KOH de concentrație 40%.
a) Calculează masa de săpun obținută, ştiind că toată cantitatea a reacționat.
b) Hidroxidul de potasiu s-a introdus în exces de 10%. Calculează masa de soluție de hidroxid de potasiu introdus în procesul de saponificare.

10*. În urma reacției de saponificare a unei trigliceride mixte cu soluție de NaOH de concentrație 20% se obțin 55,6 g palmitat de sodiu şi 30,4 g oleat de sodiu. Scrie formulele de structură ale trigliceridelor şi calculează masa de soluție de NaOH consumată în reacția de saponificare.

12*. Un săpun de calciu conține 6,644% Ca.
a) Determină formula moleculară a săpunului, scrie formula lui de structură şi denumeşte-l.
b) Scrie formula trigliceridei simple din care s-a obținut săpunul.

13*. Un detergent de tip alchil sulfonat de sodiu conține 11,76 % sulf. Determină formula moleculară a detergentului.
Explică proprietățile de spălare ale detergenților.

14*. 16,12 g de trigliceridă simplă se saponifică cu 80 mL de soluție de NaOH de concentrație 1 *M*. Excesul de NaOH este neutralizat de 10 mL soluție de HCl de concentrație 2 *M*.
Determină formula de structură a trigliceridei şi denumeşte-o.

15*. 7,4 g acid monocarboxilic saturat, A, reacționează cu 100 cm^3 soluție de NaOH de concentrație 1 *M*. Se cere:
a) determină formula moleculară a acidului carboxilic, A;
b) scrie ecuațiile reacțiilor chimice date de acidul A cu Fe şi $Al(OH)_3$;
c) scrie formula de structură a omologului inferior al acidului A.

Test 1

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:
1. Acizii carboxilici ....cu alcoolii. (reacționează / nu reacționează)
2. Acidul acetic conține ....% O. (23,33 / 53,33)
3. Acidul acetic ....cu cupru. (reacționează / nu reacționează)
4. Acidul acetic este folosit în alimentație ca .... (vin / oțet)

1 punct

II. pH-ul unei soluții apoase de acid acetic poate fi:.
a) 8;
b) 4;
c) 12;
d) 11.

1 punct

III. 20 g de oxid de calciu, CaO, se tratează cu soluție de acid acetic de concentrație 10%. Știind că se obțin 39,5 g de acetat de calciu, se cere:
a) scrie ecuația reacției chimice dintre oxidul de calciu și acidul acetic; **1 punct**
b) calculează randamentul reacției care a avut loc. **1 punct**

IV. 200 g soluție de acid acetic de concentrație 40% reacționează stoechiometric cu carbonatul de calciu.
a) Scrie ecuația reacției chimice.

1 punct

b) Calculează volumul de CO_2 obținut, măsurat în condiții normale.

1 punct

V. a) Scrie trei ecuații ale unor reacții chimice posibile, de obținere a acetatului de magneziu, din acid acetic și trei substanțe anorganice diferite.

2 puncte

b) Calculează compoziția procentuală masică a acetatului de sodiu.

1 punct

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu.

Test 2 *

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date.
1. Acidul acetic are punctul de fiebere .... decât etanolul. (mai mare / mai mic)
2. O soluție de acid acetic poate avea pH-ul .... (3 / 13)
3. Acidul cu formula CH_3-$(CH_2)_{11}$-COOH .... un acid gras. (este / nu este)
4. Radicalul hidrocarbonat este partea .... a săpunului. (hidrofobă / hidrofilă)

1 punct

II. Precizează care dintre cele patru reacții chimice nu este posibilă:
a)
$2CH_3-COOH + CuO \xrightarrow{-H_2O} (CH_3-COO)_2Cu$
b)
$CH_3-COOH + Ag \longrightarrow CH_3-COOAg + \frac{1}{2}H_2$
c)
$CH_3-COOH + KOH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-COOK$
d)
$CH_3-COOH + Na \longrightarrow CH_3-COONa + \frac{1}{2}H_2$

1 punct

III. Se supun esterificării 12 g de CH_3-COOH cu etanol. Constanta de echilibru a reacției de esterificare este 4 și la echilibru se găsesc 0,15 moli de acetat de etil. Calculează masa de etanol supusă esterificării.

2 puncte

IV. Un acid gras saturat conține 12,5% O. Determină formula moleculară a acidului și scrie formula lui de structură. Scrie formula trigliceridei simple care se obține din glicerină și acidul gras determinat.

2 puncte

V. Se titrează 20 mL soluție de acid acetic de concentrație 0,2 *M* cu soluție de NaOH, folosind ca indicator fenolftaleina.
a) Calculează volumul de soluție de NaOH de concentrație 0,1 *M* necesar neutralizării totale a acidului acetic. **2 puncte**
b) Explică schimbările de culoare care se observă în timpul titrării. **1 punct**

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu

Capitolul 4
COMPUŞI ORGANICI CU IMPORTANŢĂ PRACTICĂ

4.1. COMPUŞI ORGANICI CU ACŢIUNE BIOLOGICĂ

Zaharidele, proteinele şi grăsimile sunt cei mai importanţi compuşi organici cu acţiune biologică. Toţi aceşti compuşi sunt compuşi macromoleculari obţinuţi prin policondensare.

Reacţia de policondensare se realizează prin eliminarea unor molecule mici (de obicei apă) între moleculele unor compuşi di- sau poli-funcţionali. Despre grăsimi ai învăţat la subcapitolul cu acelaşi titlu (vezi pag. 110-114).



Fig. 4. 1. Zaharidele sunt sintetizate în plante în urma procesului de fotosinteză.

ZAHARIDE

Zaharidele reprezintă o clasă de compuşi naturali polifuncţionali cu o largă răspândire, care constituie o componentă indispensabilă din hrana omului.

Zaharidele intră în structura pereţilor celulelor tuturor organismelor vii. În alimentaţia organismelor superioare ele constituie una din sursele de energie. Realizată de plante prin fotosinteză, (vezi fig. 4. 1.) "producţia" de zaharide pe an atinge incredibila cantitate de 10^{11} tone.

Cuvântul zaharidă provine din limba latină: *saccharum* = zahăr.

Denumirea „***hidraţi de carbon***" sub care, mai sunt cunoscuţi aceşti compuşi, se datorează faptului că frecvent, formula lor moleculară este scrisă în forma $C_n(H_2O)_m$, adică formal, aceşti compuşi ar conţine carbon şi apă. Ei mai sunt denumiţi şi **glucide,** de la latinescul *glicos* = dulce, care arată proprietatea lor comună: gustul dulce.

Zaharidele se clasifică în funcţie de comportarea lor în reacţia cu apa (vezi fig. 4. 2.):

- **monozaharide**: compuşi polihidroxicarbonilici (polihidroxi-aldehide sau polihidroxi-cetone) care nu hidrolizează;
- **zaharide de policondensare**: compuşi care hidrolizează şi prin produşii obţinuţi arată că ei conţin în moleculă mai multe unităţi structurale de monozaharidă. Monozaharidele au fost unite între ele în urma eliminării unei molecule de apă între două grupe hidroxil. Frecvent, formula zaharidelor de policondensare este $(C_6H_{10}O_5)_n$. Compuşii cu $2 \leq n < 10$ se numesc **oligozaharide** iar cei cu $n \geq 10$, **polizaharide**.

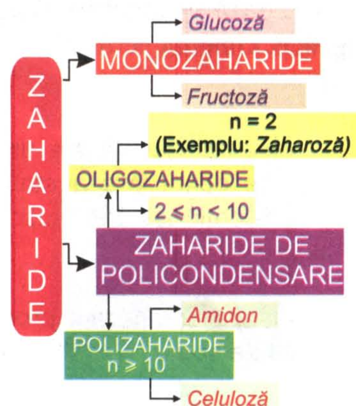


Fig. 4. 2. Clasificarea zaharidelor.



Fig. 4. 3. Imaginea moleculei de glucoză.



Fig. 4. 4. Glucoza se găseşte în miere de albine.

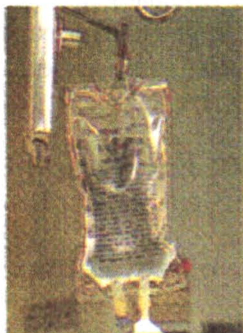


Fig. 4. 5. Glucoză perfuzabilă.



Fig. 4. 6. Obţinerea oglinzii de argint.

GLUCOZA

Monozaharidele sunt alcătuite din catene lungi, în care de fiecare atom de carbon este legată o grupă –OH, cu excepţia unuia care face parte dintr-o grupă carbonil $>C=O$ (aldehidă sau cetonă).

Glucoza, $C_6H_{12}O_6$ (vezi fig. 4. 3.) este cea mai răspândită *monozaharidă*. Se găseşte în concentraţii mari în fructele dulci şi în mierea de albine (vezi fig. 4. 4.); ea este prezentă în sânge (0,06 – 0,10%), limfă, lichidul cefalo-rahidian etc., în concentraţii mici.

Proprietăţi fizice

Glucoza este o substanţă solidă, cristalizată, cu punctul de topire de 167^0. Glucoza poate exista sub două forme: α-glucoza şi β-glucoza, care diferă prin poziţia în spaţiu a unei grupe –OH. Este incoloră, solubilă în apă şi greu solubilă în solvenţi organici.

Acţiune biologică

Glucoza este "*combustibilul*" specific pentru creier şi sistemul nervos. De asemenea, glucoza *furnizează energia* care permite menţinerea constantă a temperaturii corpului, contractarea muşchilor şi menţinerea în funcţiune a sistemelor digestiv şi respirator.

Pentru a furniza continuu combustibil pentru creier, nervi, muşchi şi alte sisteme din corpul uman, trebuie menţinută în sânge o concentraţie de glucoză de 0,06 până la 0,11%. Sub limita minimă, creierul începe să-şi piardă abilitatea de a funcţiona eficient. Peste o concentraţie de 0,16%, glucoza începe să treacă, prin intermediul rinichilor, în urină, producând unul dintre simptomele *diabetului zaharat*.

Întrebuinţări

Glucoza este folosită în medicină, deoarece este un compus uşor asimilabil în organismul uman şi un bun furnizor de energie (fig. 4. 5).

Industrial se întrebuinţează la prepararea produselor zaharoase, a gluconatului de calciu, a pastilelor de vitamină C, în industria textilă la imprimarea ţesăturilor şi la fabricarea oglinzilor.

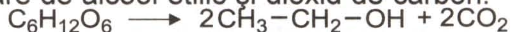
ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru. Prepară reactivul *Tollens* (vezi pag. 61). Introdu într-o eprubetă 5 mL reactiv *Tollens* proaspăt preparat şi 5 mL soluţie de glucoză de concentraţie 5 %. Încălzeşte şi roteşte eprubeta cu grijă în apă caldă la 70-80°C. Ce observi ? Notează observaţiile în caiet.

Observaţii: Glucoza a redus reactivul *Tollens* la Ag metalic, care s-a depus pe pereţii eprubetei (vezi fig. 4. 6.). *De ce?*

Glucoza are caracter reducător. Proprietatea glucozei de a reduce ionii Ag^+ la Ag metalic, stă la baza folosirii ei pentru argintarea oglinzilor.

O proprietate chimică importantă a glucozei este aceea că ea fermentează, în prezenţa unor enzime din drojdia de bere, cu formare de alcool etilic şi dioxid de carbon:



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3-CH_2-OH + 2CO_2$$

Pe această proprietate se bazează obţinerea băuturilor alcoolice prin fermentarea sucurilor dulci din fructe.

Glucoza intră în compoziţia multor oligozaharide şi polizaharide, dintre care cele mai importante sunt: zaharoza, celuloza şi amidonul.

◆ ZAHAROZA

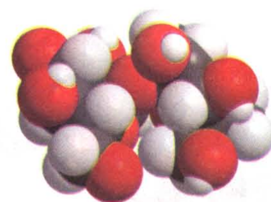


Fig. 4. 7. Imaginea moleculei de zaharoză (model compact).

Zaharoza, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (vezi fig. 4. 7) este o *dizaharidă* care se găseşte în tulpina trestiei de zahăr (fig. 4. 8) într-o concentrație de 14-20% şi în sfecla de zahăr (fig. 4. 9) 16-20%, plante din care se şi extrage industrial. Ea se mai găseşte în morcovi, pepeni galbeni, zmeură, piersici, caise etc.

Denumirea ei uzuală este *zahăr*.

Zahărul solid obținut din trestia de zahăr era cunoscut de indieni cu 3000 de ani î.Hr. Zahărul din sfecla de zahăr a fost obținut în anul 1747 (de către chimistul german *Margraff*).



Fig. 4. 8. Trestia de zahăr.

Proprietăți fizice

Zaharoza este o substanță solidă, cristalizată, incoloră.

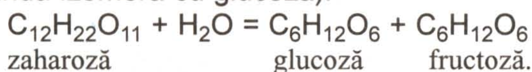
Este solubilă în apă, greu solubilă în alcool şi are gust dulce. Zaharoza se topeşte la 185^{0}C.



Fig. 4. 9. Sfecla de zahăr.

Proprietăți chimice

Zaharoza se scindează prin *hidroliză* (în mediu acid) într-o moleculă de glucoză şi una de fructoză (fructoza este o monozaharidă izomeră cu glucoza):



$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

zaharoză glucoză fructoză.

Amestecul de glucoză şi fructoză rezultat după hidroliza zaharozei se numeşte *zahăr invertit* sau *miere artificială*.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru:

1. Introdu într-o capsulă ~ 5 g de zahăr şi încălzeşte capsula în flacără (fig. 4. 10.) Notează observațiile în caiet.

2. Introdu într-un pahar Berzelius ~ 3 g de zahăr. Toarnă cu grijă H_2SO_4 concentrat peste zahărul din pahar. Notează observațiile în caiet.

Observații: 1. Prin încălzire, zahărul mai întâi s-a topit şi s-a colorat în brun (s-a caramelizat) şi apoi s-a carbonizat (vezi fig. 4. 10. a şi b-1) *De ce?*

2. Zahărul tratat cu H_2SO_4 concentrat s-a carbonizat (vezi fig. 4. 10. b-2). *De ce?*

Zaharoza se topeşte prin încălzire uşoară. Prin răcire zaharoza topită se transformă într-o masă amorfă, care încălzită peste 185^0 devine brună (se *caramelizează*) şi apoi se carbonizează (devine neagră).

Tratată cu H_2SO_4 concentrat zaharoza suferă acelaşi proces de carbonizare. H_2SO_4 concentrat este higroscopic: scoate H_2O din structura polihidroxilică a zaharozei, din care rămâne numai carbonul (cărbune poros).

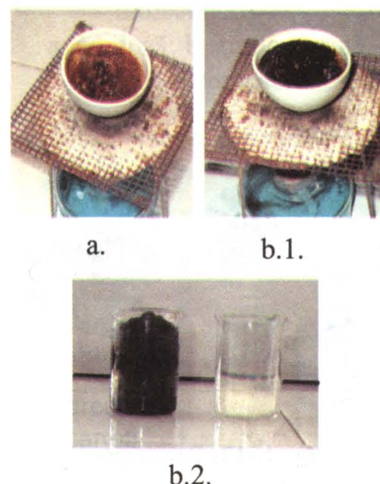


Fig. 4. 10. Caramelizarea (a) şi carbonizarea (b) zahărului: 1. prin încălzire; 2. cu H_2SO_4.

Utilizări

Zaharoza este folosită aproape exclusiv în alimentație fiind gustoasă şi uşor asimilată de organism. Prin asimilarea unui gram de zaharoză, în organism se obțin 3,7 - 4,2 cal.

În industrie, zaharoza este materie primă în fabricile de produse zaharoase (bomboane, ciocolată etc.).

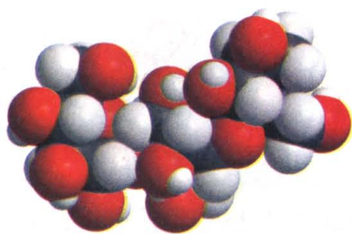


Fig. 4. 11. Imaginea moleculei de celuloză (model compact).



Fig. 4. 12. Celuloza face parte din scheletul țesuturilor lemnoase, dar și al ierbii.

Tabelul 4.1. Conținutul de celuloză (%) din diferite plante.

Plante	Celuloză (%)
foioase	40-50%
conifere	45-50%
ierburi	25-40%
bumbac, in, cânepă	80-95%



Fig. 4. 13. Prepararea reactivului *Schweitzer* în care celuloza se dizolvă.

CELULOZA

Celuloza (vezi fig. 4. 11) este o ***polizaharidă*** formată din resturi ale unui izomer spațial al glucozei, unite prin eliminare de apă între două grupări –OH. Are formula moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Celuloza formează scheletul țesuturilor lemnoase ale plantelor superioare (40%) (vezi fig. 4. 12. și tabelul 4.1). Din acest motiv ea este cel mai răspândit compus organic, din punct de vedere cantitativ, de pe Pământ.

Celuloza are structură fibrilară. Fibre celulozice sunt firele de bumbac. În industrie se mai obține din lemn în stare pură, stuf și paie, plante cu un conținut bogat în celuloză (vezi tabelul 4. 1.).

Proprietăți fizice

Celuloza este o substanță solidă, albă, inodoră, insipidă, slab higroscopică, insolubilă în apă și în marea majoritate a solvenților.

Proprietăți chimice

La încălzire, celuloza se carbonizează fără a se topi.

Activitate experimentală

Mod de lucru. *Prepararea reactivului Schweitzer* (vezi fig. 4. 13): introdu într-o eprubetă 5 mL de soluție de $CuSO_4$ 5% peste care adaugă NaOH 10% în exces. Filtrează precipitatul de $Cu(OH)_2$ obținut, spală-l bine cu apă și apoi dizolvă-l în soluție apoasă de amoniac 25%. Ce observi? Se obține o soluție de culoare albastră: reactivul *Schweitzer*.

„Dizolvarea celulozei”: în două eprubete introdu: în prima 5 mL de apă, iar în cea de a doua 5 mL de reactiv *Schweitzer*. În fiecare eprubetă introdu câteva bucățele de hârtie sau de vată. Ce observi? Notează observațiile în caiet.

Observații: Hârtia sau vata nu se dizolvă în apă, dar se dizolvă în reactivul *Schweitzer*.

Celuloza se dizolvă în hidroxid de tetraaminocupru (II), $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, numit și reactiv *Schweitzer* (vezi fig. 4. 13.).

Soluția obținută prin dizolvarea celulozei în reactivul *Schweitzer* trecută prin orificii foarte înguste (proces de filare) și apoi prin soluție acidă, duce la obținerea *mătăsii artificiale* (cuproxam).

Celuloza conține în molecula ei grupe hidroxil, -OH, care permit o serie de *reacții caracteristice*, cu importanță practică deosebită.

Principalele direcții de valorificarea industrială a celulozei sunt:

- prin acțiunea *amestecului nitrant* (HNO_3 și H_2SO_4) asupra celulozei se obțin esteri (azotații sau nitrații) de celuloză. Trinitratul de celuloză (care are un conținut de azot de ~13%) este folosit ca explozibil. Esteri ai celulozei cu un conținut mai redus de azot (~11%) sunt folosiți pentru fabricarea lânei de colodiu din care se obține celuloidul;

• celuloza tratată cu acid acetic, CH_3-COOH şi anhidridă acetică (vezi fig. 2. 102), formează *acetaţi de celuloză*, folosiţi la fabricarea de fibre, folii, filme de siguranţă şi lacuri;

• prin tratarea celulozei cu hidroxid de sodiu, NaOH, şi sulfură de carbon, CS_2, se formează *xantogenatul de celuloză*, compus intermediar folosit în procesul de fabricare a *mătăsii artificiale* de tip *vâscoză* şi la obţinerea *celofanului*.

Întrebuinţări

Principala utilizare a celulozei este obţinerea *hârtiei*. Ea mai este folosită la obţinerea *mătăsii artificiale* (de tip vâscoză şi acetat), a unor materiale pentru bandaj (vată), a unor substanţe explozive şi a altor derivaţi ai celulozei (vezi fig. 4. 14).

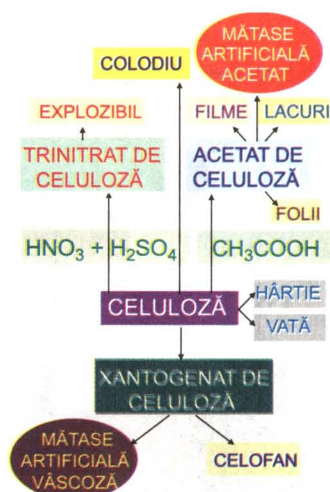


Fig. 4. 14. Direcţii de valorificare practică a celulozei.

AMIDONUL

Amidonul este o polizaharidă formată din resturi ale unui alt izomer spaţial al glucozei (diferit de cel care stă la baza celulozei) unite prin eliminare de apă între două grupări –OH. Are formula moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$ şi este foarte răspândit în tot regnul vegetal.

Amidonul nu este o substanţă unitară, fiind format din **amiloză** (20%) şi **amilopectină** (80%) (vezi fig. 4. 15). *Amiloza* este partea solubilă din amidon, care în reacţie cu iodul dă o coloraţie albastră intensă, în timp ce *amilopectina* este insolubilă şi dă cu iodul o coloraţie roşie-violetă (vezi fig. 4. 16).

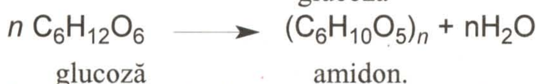
Amidonul se formează în părţile verzi ale plantelor, de unde o parte este trecută într-o formă solubilă, care serveşte ca hrană plantei, iar altă parte se depune în rădăcinile, tulpinile şi seminţele plantelor (vezi tabelul 4.2), servind drept *rezervă* de hrană pentru perioadele ulterioare de vegetaţie.

Sinteza amidonului din CO_2 şi H_2O în celulele verzi ale plantelor, sub influenţa luminii solare şi în prezenţa clorofilei, se face în procesul de fotosinteză.

Reacţiile care au loc în procesul fotosintezei pot fi reprezentate simplificat prin ecuaţiile reacţiilor chimice:



$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow \underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2$$



$$\underset{\text{glucoză}}{n\,C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{amidon.}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O$$

Amidonul poate fi obţinut industrial din diverse produse vegetale (vezi tabelul 4.2.).

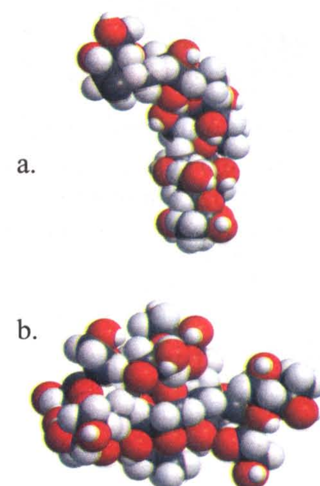


Fig. 4. 15. Imaginea moleculelor de:
a. amiloză; b. amilopectină (modele compacte).

Tabelul 4.2. Conţinutul de amidon (%) din diferite plante.

Produse vegetale	Amidon (%)
tuberculii de cartofi	24
seminţe de grâu	75
boabe de porumb	70
boabe de orez	80

Proprietăţi fizice

Amidonul este o pulbere albă, amorfă, fără gust dulce, insolubilă în apă rece.

În apă caldă, la 90^0C granulele de amidon se umflă şi apoi se sparg formând soluţii vâscoase. La rece ele se transformă în gel numit *cocă* sau *clei de amidon*. Coca este formată doar din amilopectină, insolubilă în apă caldă.

Amidonul dă cu iodul o reacţie caracteristică în urma căreia se formează compuşi de culoare albastră (compuşi de incluziune ai iodului în golurile din structura amidonului); la rece apare o coloraţie albastră (vezi fig. 4. 17). Ea este folosită pentru identificarea amidonului în produse alimentare. Celuloza nu reacţionează cu iodul.

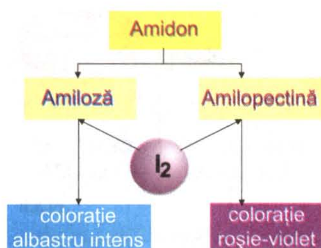


Fig. 4. 16. Colorarea amidonului cu iod.



Fig. 4. 17. Amidonul din cartof dă cu iodul o colorație albastră; celuloza din măr nu reacționează cu iodul.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru: Prepară o soluție de iodură de potasiu prin dizolvarea a 4 g de KI în 100 g apă. În soluția obținută dizolvă 2 g de iod. Ai obținut o soluție de iod în iodură de potasiu I_2/ KI. Taie câte o felie de dimensiuni cât mai apropiate de cartof și de măr. Cu o baghetă de sticlă pune pe fiecare felie tăiată câte o picătură de soluție de iod. Picură I_2/ KI pe făină, smântână amestecată cu făină. Ce observi? Notează observațiile în caiet.

Observații: Substanța din compoziția cartofului și făinei dă cu iodul o colorație albastră intensă, iar cea din măr lasă aproape neschimbată culoarea soluției de iod (vezi fig. 4. 16. și 4. 17.). *De ce?*

Întrebuințări

Amidonul este folosit la obținerea etanolului, ca agent de încleiere și apretare în industria textilă, la fabricarea de casete, aditivi de tablete și pansamente în industria farmaceutică. Sub formă de cocă coaptă sau fiartă este folosit în alimentație.

PROTEINE

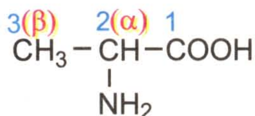
Proteinele sunt *compuşi macromoleculari proveniți în urma unor reacții de policondensare* la care participă *aminoacizi.*

Aminoacizii sunt compuşi polifuncționali care conțin în moleculă grupe amino, $-NH_2$ și carboxil, $-COOH$ (vezi fig. 1. 17)

În general, un aminoacid care conține în moleculă o grupă amino și una carboxil legate de un radical hidrocarbonat, –R– se scrie $H_2N-R-COOH$ sau $H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-COOH$.

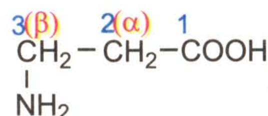


În cazul aminoacizilor cu mai mult de trei atomi de carbon în moleculă, în denumire se precizează *poziția grupei amino pe catena acidului carboxilic.* Aceasta se poate face în două moduri: prin numerotarea atomilor de carbon începând cu cel din grupa carboxil sau prin notarea cu litere din alfabetul grecesc: α, β etc. începând cu atomul de carbon vecin grupării carboxil; de exemplu:



$$\overset{3(\beta)}{CH_3}-\overset{2(\alpha)}{\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H}-\overset{1}{COOH}$$

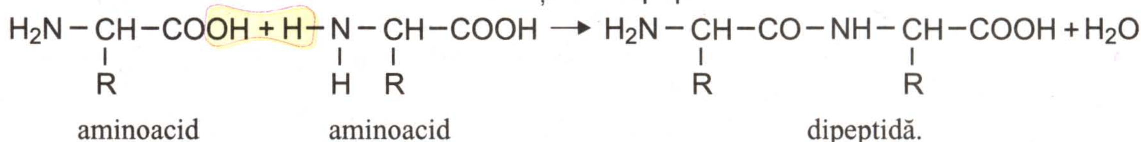
α-aminoacid



$$\overset{3(\beta)}{\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H_2}-\overset{2(\alpha)}{CH_2}-\overset{1}{COOH}$$

β-aminoacid.

Aminoacizii participă la reacții de condensare. Prin eliminarea unei molecule de apă între grupa amino, $-NH_2$, a unui α-aminoacid și grupa carboxil $-COOH$, a altuia, identici sau diferiți, se stabileşte o legătură numită *legătură peptidică*. Prin reacția de condensare se obține o dipeptidă:



$$\underset{\text{aminoacid}}{H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-COOH} + \underset{\text{aminoacid}}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{H-N}}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-COOH} \longrightarrow \underset{\text{dipeptidă.}}{H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-CO-NH-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-COOH} + H_2O$$

În continuare, prin reacții de policondensare se obțin *polipeptide* și în final *proteine.*

Proteinele sunt compuşi macromoleculari naturali rezultaţi prin policondensarea α-aminoacizilor; resturile de aminoacizi sunt unite între ele prin grupări peptidice.

În structura proteinelor intră aproximativ 20 de α-aminoacizi; gradul de policondensare poate fi de ordinul miilor.

Clasificarea proteinelor

Principalele criterii de clasificare a proteinelor sunt: după compoziţia şi după solubilitatea lor.

Clasificarea proteinelor după compoziţie.

Proteinele se împart după compoziţia lor în:

- **proteine simple,** care prin hidroliză dau numai aminoacizi; de exemplu: albumina din sânge;

- **proteine conjugate** sau **proteide,** care prin hidroliză dau şi alţi compuşi, pe lângă aminoacizi. Molecula unei proteide include în structura sa o **parte proteică** şi una **prostetică** (resturi fără structură de aminoacizi) (vezi tabelul 4.3).

Proteidele intră în compoziţia celulelor vii, dar şi în constituţia *enzimelor şi virusurilor.*

Virusurile sunt responsabile de apariţia şi răspândirea multor boli infecţioase (ei sunt *germeni patogeni*). Proteinele provenite din virusuri, numite *antigeni* provoacă formarea în organismul animal a altor proteine, de *apărare* împotriva virusurilor, numite *anticorpi.*

Vaccinurile conţin anticorpi care dau imunitate organismului faţă de diferitele virusuri.

Tabelul 4.3. Exemple de proteide.

Proteine	Grupa prostetică
glicoproteide	zaharidă
lipoproteide	grăsime
fosfoproteide	acid fosforic
metaloproteide	metal

Clasificarea proteinelor după solubilitate.

După solubilitatea lor proteinele se împart în:

- **proteine insolubile** sau **scleroproteine** – se găsesc în organismul animal în *stare solidă* şi au funcţia de a conferi organelor *rezistenţă mecanică* sau protecţie împotriva agenţilor exteriori. Câteva exemple sunt date în tabelul 4.4. Proteinele insolubile nu sunt hidrolizate de enzimele digestiei şi de aceea nu au valoare nutritivă;

- **proteine solubile** – apar în celule, în *stare dizolvată*, sau sub formă de *geluri hidratate*. Marea majoritate a proteinelor solubile au *funcţii fiziologice* importante. Ele se împart în:
  - **albumine,** solubile în apă şi în soluţii de electroliţi (acizi, baze, săruri);
  - **globulinele,** solubile numai în soluţii de electroliţi.

Câteva exemple sunt date în tabelul 4.5.

Tabelul 4.4. Exemple de proteine insolubile.

Proteine	Provenienţa
keratina	păr, unghii, epidermă
colagenul	piele, oase, tendoane
fibroina	mătase naturală

Tabelul 4.5. Exemple de proteine solubile.

Proteine	Provenienţa
hemoglobina	sânge
fibrinogenul	sânge
insulina	pancreas
albumina	ouă
caseina	lapte
gluteina	grâu
zeina	porumb

Denaturarea proteinelor

Denaturarea proteinelor este un proces fizico-chimic, prin care este alterată structura proteinei şi are loc pierderea funcţiunii fiziologice (biochimice) a acesteia.

Factorii denaturanţi pot fi: chimici (acizi şi baze tari, săruri ale metalelor grele etc.) sau fizici (căldura, radiaţiile radioactive, ultrasunetele etc.)

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru: Încălzeşte într-un vas 500 mL de apă până începe să fiarbă. Sparge un ou şi pune-i compoziţia într-un pahar. Opreşte încălzirea şi introdu în apa fierbinte oul aflat în pahar. Notează observaţiile în caiet.

Observaţii: Albuşul de ou îşi modifică aspectul: devine opac şi se solidifică (vezi fig. 4. 18.). *De ce?*



Fig. 4. 18. Denaturarea proteinelor prin încălzire (coagulare).

Sub acţiunea căldurii proteinele din albuşul de ou se denaturează ireversibil: ele se coagulează. Coagularea proteinelor, prin încălzire, explică de ce organismele animale nu au o temperatură ridicată. La o temperatură ridicată protoplasma celulelor, care este o soluţie coloidală de proteine, ar coagula şi ar duce la moartea celulelor.

ACTIVITATE EXPERIMENTALĂ

Mod de lucru: Sparge un ou şi separă albuşul de gălbenuş. Jumătate din albuş pune-l într-un pahar şi cu o spatulă bate-l bine. Peste cealaltă jumătate din albuşul de ou adaugă puţină soluţie de NaOH de concentraţie 10%. Ce observi? Notează observaţiile în caiet.

Observaţii: Albuşul de ou îşi modifică aspectul când este lovit sau când vine în contact cu NaOH (vezi fig. 4. 19.). *De ce?*

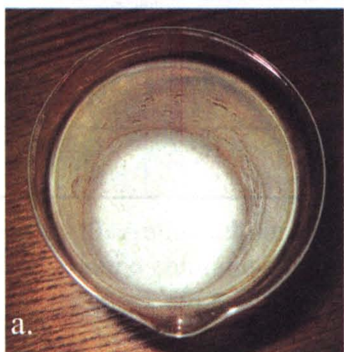




Fig. 4. 19. Denaturarea proteinelor:
a. prin lovire;
b. în mediu bazic.

Denaturarea proteinei din albuşul de ou se poate face şi prin lovire sau sub acţiunea unei substanţe cu caracter bazic (care va ridica *p*H-ul proteinei suficient de mult încât să-i producă denaturarea).

Răspândire în natură şi importanţă

Proteinele se găsesc în corpurile animalelor şi în părţi ale plantelor. *Colagenul* contribuie la forma corpului nostru. Alte proteine (*keratina*) formează părul şi unghiile. Împreună cu apa, proteinele sunt principalele substanţe din alcătuirea muşchilor, organelor interne şi ale pielii. Tot proteine sunt şi moleculele *enzimelor* din corpurile vii care catalizează reacţiile chimice prin care se digeră hrana, se alimentează corpul cu energie şi se fabrică ţesuturile corpului.

Organismul unui om matur are nevoie zilnic de 70-80 g de proteine. În tabelul 4.6. este prezentat conţinutul în proteine al unor alimente.

Tabelul 4.6. Conţinutul procentual în proteine al unor alimente.

Aliment	Proteine (%)	Aliment	Proteine (%)
brânză topită	9	făină de grâu	11-13
parmezan	36	cartofi	2
alune	27	fasole	8
carne de pui	21	orez	7
peşte	15-21	mazăre	4
carne de vită	16-20	făină de porumb	9
lapte	8	banană	1
ouă	13	morcovi	1

Proteinele au un *rol important în fenomenele vitale*. Rolul proteinelor în organisme este complex şi variat (vezi fig. 4. 20):

• Intră în alcătuirea **materialului constitutiv al organismului uman** cu rol fundamental sau auxiliar (suport mecanic pentru piele şi oase).

• Sunt **transportatori,** de exemplu *hemoglobina* din sânge este purtătorul de oxigen de la plămâni la nivelul celulelor şi de fier care este transportat şi stocat în ficat.

• Funcţionează în cadrul unor **fotoreceptori,** de exemplu *rodopsina* participă la transmiterea impulsurilor nervoase spre celulele retinei, asigurând formarea imaginilor, adică vederea.

• Sunt **biocatalizatori (enzime)**: catalizează procesele chimice majore din organism.

• Sunt **compuşi responsabili de apariţia imunităţii şi de controlul creşterii,** în corelare cu individualitatea şi specificitatea organismului uman; ele pot prelua o parte din informaţiile stocate în ADN.

• Constituie **rezervă energetică**; de exemplu 1 g de proteină furnizează organismului 17,6 kJ prin oxidare enzimatică.

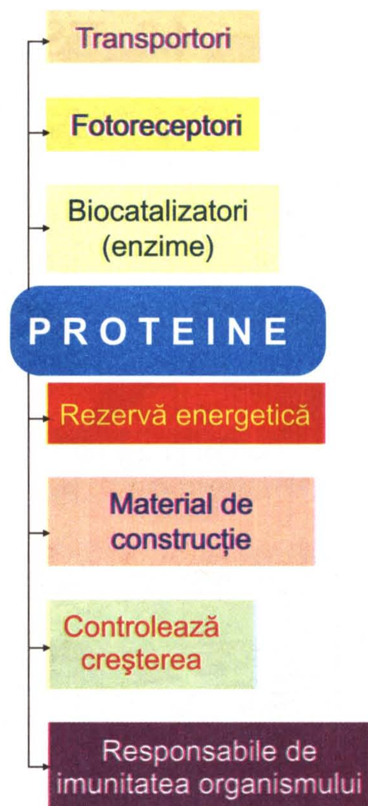


Fig. 4. 20. Rolul unor proteine în organismele vii.

Activitate de tip proiect

Întocmeşte un referat cu tema „*Proteinele ca sursă de energie pentru organism (funcţie, structură, specificitate, utilizări în alimentaţie)*”.

Pentru documentare poţi consulta site-urile:

- www.friedli.com/herbs/phytochem/proteins.html
- www.schoolscience.co.uk/content/5/chemistry/proteins/
- www.mat.univie.ac.at/~neum/protein.html.

Concluzii

❑ Cele mai răspândite monozaharide sunt glucoza şi fructoza.

❑ Zaharoza (zahărul) este o dizaharidă care se obţine din trestie de zahăr sau din sfeclă de zahăr. În constituţia sa intră un rest de glucoză şi unul de fructoză.

❑ Celuloza este o polizaharidă de schelet formată din resturi de β-glucoză unite prin eliminare de apă între două grupări –OH.

❑ Amidonul este polizaharida de rezervă în regnul vegetal şi este formată din resturi de α-glucoză unite prin eliminare de apă între două grupări –OH.

❑ Amidonul este format din amiloză şi amilopectină.

❑ Proteinele sunt produse naturale de condensare ale α-aminoacizilor. Prin hidroliza proteinelor s-au obţinut aproximativ 20 de aminoacizi naturali;

❑ În moleculele proteinelor resturile de α-aminoacizi sunt legate prin legături peptidice –CO–NH–.

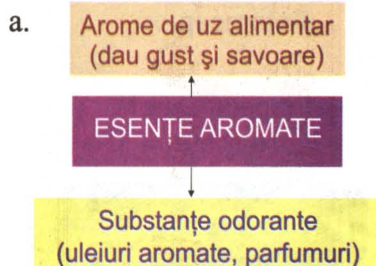
❑ După compoziţie, proteinele se clasifică în: simple şi conjugate sau proteide; după solubilitate în solubile şi insolubile ;

❑ Proteinele deţin un rol vital în organismele vii ;

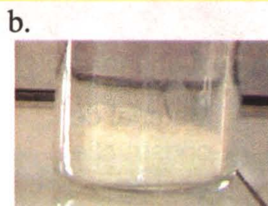
❑ Distrugerea structurii proteinelor se numeşte denaturare.

4.2. ESENŢE. AROME. PARFUMURI

a.



b.

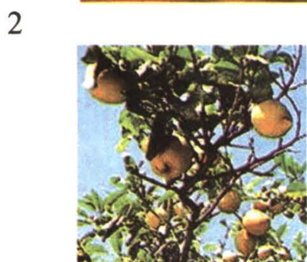


1





2



3



Fig. 4. 21. Esenţe aromate.
a. Clasificare.
b. Produse alimentare cu gust:
1. dulce; 2. acru;
3. amar (*arbore de chinină*).

Ştii de la biologie că *simţim* prin neuroni, celula nervoasă specializată structural şi funcţional în primirea şi transmiterea excitaţiilor. Prin intermediul neuronilor, organele de simţ *recepţionează* informaţii din mediul înconjurător şi le transmit sub formă de *influx nervos* scoarţei cerebrale, unde se transformă în *senzaţii*: de gust, miros, văz, auz, tactile, dureroase şi termice.

Afli la chimie că recepţia informaţiei se bazează pe o *recunoaştere* a moleculelor din mediul extern de către moleculele (proteinele) organelor de simţ, aşa cum pentru a fi deschisă, o yală *recunoaşte* o singură cheie. Pentru elucidarea mecanismului de *recunoaştere moleculară* chimistul francez *Jean Marie Lehn* şi chimiştii americani *Charles J. Pedersen* şi *Donald James Cram* au primit în anul 1987 Premiul *Nobel* pentru chimie. Cu toate acestea relaţia între structura moleculelor şi senzaţia pe care acestea o produc rămâne încă un mister.

AROME DE UZ ALIMENTAR

O substanţă care are *gust* este recunoscută de anumite proteine (receptori) aflate la suprafaţa limbii, organul de simţ al gustului.

Moleculele care determină senzaţia de gust se numesc generic *arome*.

Aromele naturale au fost folosite din cele mai vechi timpuri, atât pentru a da savoare felurilor de mâncare şi băuturilor, cât şi în scop terapeutic. Astăzi se folosesc atât arome naturale (vezi fig. 4. 21. şi 4. 22.) cât şi artificiale, care sunt compuşi organici sintetizaţi în laborator.

- *Gustul* ***dulce*** este dat de molecule care au toate *grupe hidroxil,* – OH (alcool): glicerina, zaharoza, glucoza şi fructoza. Industria alimentară a creat *arome artificiale* ca zaharoza şi aspartamul. Aceşti compuşi au structură mai complicată, dar care este recunoscută de aceiaşi receptori care conduc la senzaţia de dulce.
- *Gustul* **acru** (***acid***) este dat în special de existenţa în cavitatea bucală a *ionilor* H_3O^+, proveniţi din ionizarea acizilor. Unele soiuri de mere sunt *acide*: ele conţin acid malic, un acid organic care are trei atomi de carbon, două grupe carboxilice şi o grupă –OH. Lămâile, conţin acid citric şi sunt folosite la prepararea ceaiurilor şi a băuturilor răcoritoare.
- *Gustul* ***amar*** este asociat cu compuşi organici numiţi *alcaloizi*; aceştia au în moleculă cel puţin un ciclu format din atomi de carbon şi unul sau mai mulţi atomi de azot. Multe dintre moleculele alcaloizilor sunt otrăvitoare şi capacitatea de a le detecta după gust este rezultatul unei adaptări la mediu a organismelor. *Chinina* este folosită în *concentraţii mici* pentru a da savoare unor băuturi răcoritoare (apă tonică) sau a unor băuturi alcoolice (gin tonic), este componenta principală a medicamentelor anti-malarie; în *concentraţie mare* provoacă contracţii musculare la nivel abdominal şi vărsături. ***Hameiul***, folosit la fabricarea berii conţine humolonă, moleculă care asociază berii gustul uşor amar.

○ *Gusturile* **piperat**, **iute** şi **aromat** specifice pentru *condimente* apar în urma excitării stimulilor durerii. Pentru a elimina durerea creierul comandă sinteza în organism a unor compuşi cu acţiune calmantă; aceştia determină senzaţia de *calm* resimţită după o masă foarte condimentată. Gustul piperat, atribuit varietăţilor de piper negru şi alb este determinat de interacţia unui alt alcaloid, *piperina* cu receptori ai durerii. Gustul *iute* specific ardeiului iute, verde sau roşu (paprica) se explică prin existenţa în compoziţia acestora a *capsaicinei* (fig. 4. 22). Atât piperina cât şi capsaicina stimulează secreţia salivară şi ajută digestia.

○ *Gustul* **proaspăt** *şi* **rece** atribuit *mentei* se explică prin acţiunea mentolului asupra receptorilor termici de la nivelul limbii.



a.





b.

Fig. 4. 22. Produse vegetale cu gust:
a. iute (piper, ardei);
b. senzaţie de proaspăt, rece (menta).

ESENŢE ŞI PARFUMURI

Pentru a fi ***mirosită*** o substanţă trebuie să fie *volatilă* şi *solubilă în apă*; ea ajunge mai întâi la organul mirosului, nasul (unde se dizolva în mucoasa nazală) şi apoi la receptorii olfactivi. Lipsa de miros se explică în unele cazuri prin faptul că unele molecule, insolubile în apă, nu ajung la aceşti receptori.

Moleculele care generează *senzaţia de miros plăcut* se numesc generic ***esenţe***; ele activează semnale olfactive la nivelul sistemului responsabil de producerea emoţiei. Aşa se explică faptul că *esenţele volatile* sunt folosite încă din antichitate pentru efectul lor terapeutic şi sunt folosite şi astăzi în proceduri de *aromoterapie* (vezi fig. 4. 23).

Esenţele se extrag prin antrenare cu vapori, macerare la cald[1] sau extracţie cu solvenţi, din diferite părţi ale plantelor.

O singură esenţă sau amestecuri de esenţe se păstrează dizolvate într-un solvent organic cu care formează o soluţie omogenă cu aspect uleios.

Se comercializează sub numele de ***uleiuri esenţiale***. Unele dintre ele sunt folosite la fabricarea *parfumurilor*[2] utilizate în cosmetică, iar altele în industria alimentară.

Parfumul este *un amestec omogen* format din esenţe dizolvate în soluţie alcătuită din alcool etilic şi apă. Industria parfumurilor prosperă prin crearea de parfumuri noi, prin recombinarea esenţelor naturale tradiţionale sau prin obţinerea în laborator a unor compuşi organici folosiţi ca esenţe sau amestecuri de esenţe.

Esenţele sunt compuşi organici care au în moleculă legături duble, cicluri aromatice, grupe funcţiunale de tip: alcool, aldehidă, cetonă, eter, ester sau cicluri care conţin atomi de carbon şi unul sau mai mulţi heteroatomi (N şi O).



Fig. 4. 23. Esenţe volatile (uleiuri esenţiale).

Activitate de tip proiect

Întocmeşte un referat cu tema „*Esenţe naturale*". Câteva exemple sunt discutate în cele ce urmează (vezi fig. 4. 24.).

Compusul de *α-pinen* conţine în moleculă numai atomi de carbon şi hidrogen. Este o hidrocarbură care se găseşte în *uleiul de terebentină,*

Apa de colonie (colonie) - soluţie de esenţe în etanol - a fost preparată pentru prima dată în anul 1812, când trupele lui *Napoleon* staţionau în oraşul german Köln, numit în franceză Cologne .

---

1 operaţie efectuată pentru prima dată acum 3000 de ani de o anume *Maria*; aceasta a introdus vasul care conţinea ulei de măsline şi petale de flori într-un alt vas cu apă fierbinte (~ 85°C); sistemul se numşe *bain Marie* (baia Mariei);

2 *parfum* are originea în expresia din limba latină *per fumum* care însemnă *prin intermediul fumului*; cu referire la ritualul de a arde esenţe parfumate ca ofrande aduse zeilor;



mușcată (*geranium*)



iasomie



dafin

Fig. 4. 24. Plante din care se extrag esențe.

Activitate de tip proiect:

Teme pentru referat:

Arome naturale folosite în bucătăria românească: tarhon, mărar, patrunjel și cimbru (se poate extinde tema și la alte țări).

*Esențe naturale folosite în **aromoterapie***: lemnul de santal, esența de portocal, esența de eucalipt.

Poți consulta:
- www.aromaweb.com
- www.concept_arome.com

extras din diferite specii de conifere, în special din pin.

Compusul *α-octanol* este esența extrasă din *lavandă*. Se folosește în industria cosmetică.

Geraniolul este un compus organic care are în moleculă legături duble și grupa hidroxil. Acest compus împreună cu 2-feniletanolul formează amestecul de esențe care se extrag din petalele de trandafiri și se numesc generic *esență de trandafiri*. În Bulgaria, la Kazanlâc, se extrage esența de trandafiri prin distilarea petalelor de trandafir. Această esență este foarte scumpă, fiind cotată la bursa de valori, asemeni aurului și petrolului.

Acetatul de benzil este un ester format prin condensarea acidului acetic cu alcoolul benzilic și este componenta principală a *uleiului de iasomie*. Deoarece acetatul de benzil este ușor de sintetizat și foarte ieftin se regăsește în foarte multe parfumuri și produsele cosmetice derivate (săpun, gel de duș, spumant de baie, creme) care au toate miros de iasomie.

Carvona este un compus organic care conține legături duble și grupa carbonil de tip cetonă. Este esența din *menta* verde și se folosește la obținerea gumei de mestecat și a pastelor de dinți.

Aldehida cinamică este un compus organic care are în moleculă un ciclu aromatic, o legătură dublă și o grupă carbonil. Se extrage din scoarța arborelui de *scorțișoară*. În afara parfumului său are și acțiune carminativă (degazantă).

Eugenolul este un compus organic care conține în moleculă un ciclu aromatic, o grupă eter și o grupă –OH legată de nucleul aromatic și este esența principală din frunzele de *dafin*.

Vanilina este un compus organic care conține un nucleu aromatic substituit cu grupe de tip: alcool, –OH, aldehidă, –CHO și eter metilic, $-O-CH_3$. Este esența extrasă din *vanilie*, orhidee care crește în Madagascar, Mexic și Tahiti. Se sintetizează în laborator și se folosește atât în industria alimentară (pulbere cu numele de *praf de vanilie*) cât și în cea cosmetică.

O esență obținută în laborator, numită 2,6–dimetilpirazina, are gust de ciocolată identic cu esența naturală extrasă din sămânță de cacao.

Există și molecule al căror miros este *neplăcut*. Acestea sunt în general compuși organici care conțin sulf în moleculă. Speciile de usturoi și ceapă (*Allium, Allium sativum* sau *Allium cepa*) conțin disulfură de dialil, respectiv disulfură de propil. Mirosul specific apare când usturoiul și ceapa sunt tăiate și mai ales prăjite, deoarece sub acțiunea enzimelor și a oxigenului acești compuși urât mirositori sunt eliberați în atmosferă.

Concluzii

❑ Aromele și esențele sunt substanțe ale căror molecule sunt recunoscute de către proteinele-receptori din organele de simț.

❑ Aromele cuprind moleculele care sau senzația de gust: dulce, acid, amar, iute, aromat, proaspăt (rece).

❑ Esențele sunt substanțe volatile care produc senzația de miros.

❑ Esențele se extrag din plante și se folosesc ca uleiuri esențiale în industria alimentară, cosmetică și în aromoterapie.

4.3. MEDICAMENTE. DROGURI. VITAMINE

MEDICAMENTE

Sunt cuvinte pe care le folosim zi de zi şi al căror sens pare a fi ştiut *de când lumea*. Şi uneori chiar aşa este! Cu toate acestea puţin ştiu că *medicament* şi *drog* însemnau până nu demult acelaşi lucru: substanţe folosite pentru a ameliora şi a trata o boală. Ele se preparau şi se vindeau în *drogherii*, sinonim al denumirii folosite azi *farmacii*.

În prezent este unanim acceptat că:

- ***medicament*** este orice *compus* sau *amestec de compuşi chimici* (naturali sau de sinteză), *administrat sub formă de comprimate, capsule sau soluţie cu scopul de a ameliora sau vindeca*;
- ***drog*** este asociat *substanţelor nocive care creează dependenţă, boală şi moarte.*

Pragul de la care un medicament devine drog este greu de precizat; important este ca **administrarea de medicamente să fie făcută cu avizul medicului sau al farmacistului.**

Primele sistematizări în domeniul medicamentului au fost făcute de preoţii egipteni (2000 î. Hr.) şi s-au bazat pe rezultate experimentale precum: folosirea pâinii mucegăite pentru tratarea rănilor (mucegaiul fiind materia primă din care *Alexander Fleming* a obţinut în anul 1928 penicilina, primul antibiotic), a esenţei de mac pentru calmarea durerilor (opiul, unul dintre primele anestezice, se extrage din sămânţa de mac) sau a uleiului de ricin, astăzi component important în industria famaceutică.

Acţiunea medicamentului se bazează pe acelaşi mecanism de *recunoaştere moleculară*, despre care ai aflat la subcapitolul *Arome*.

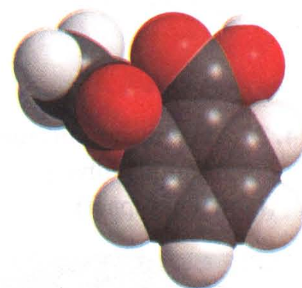


Fig. 4. 25. Imaginea moleculei de aspirină (model compact).



Fig. 4. 26. Salcia.

ASPIRINA

Aspirina (vezi fig. 4. 25) este primul medicament de sinteză, este cel mai vândut din toate timpurile şi are acţiune antipiretică, analgezică (calmează durerea) şi antiinflamatoare. Compusul natural există în coaja de salcie (vezi fig. 4. 26.).

În cantităţi mari este nocivă: provoacă ulcere stomacale, boli ale ficatului şi reduce concentraţia în vitamina A din organism.

Descoperirea aspirinei

În anul 1763 doctorul *Stone* a prezentat la Londra o conferinţă în care prezenta efectele antipiretice (scădere a febrei) ale extractului din coajă de salcie. Acesta conţine salicilină, un derivat ala acidului salicilic (compus organic care are un nucleu aromatic, o grupă carboxil, –COOH şi în poziţia orto faţă de aceasta o grupă –OH) după cum avea să se descoperea abia în anul 1838. În anul 1853 *J. Gerhardt* sintetizează în laborator acidul acetil salicilic, pe care *Felix Hoffmann*, chimist la uzinele *Bayer*, în Germania, îl lansează în anul 1899 pe piaţă sub numele de aspirină.



MEDICAMENTE ANTIBACTERIENE

Prin descoperirea microbilor, de către *Luis Pasteur* şi a bacilului care provoacă tuberculoza (numit *bacilul Koch*, după numele descoperitorului său, *Robert Koch*) s-a deschis o nouă direcţie de cercetare: omorârea microbilor prin orice mijloace.

SULFAMIDE

Primul medicament din această clasă, *sulfamida albă* a fost descoperită de un biolog, care a studiat efectul coloranţilor asupra microorganismelor.

Sulfamidele au acţiune bacteriostatică (împiedică dezvoltarea bacteriilor).



Fig. 4. 27. Imaginea moleculei de sulfamidă albă (model compact).



Fig. 4. 28. Medicamente: comprimate şi capsule.

Descoperirea sulfamidei albe

Paul Ehrlich, asistentul lui *Robert Koch* şi laureat al Premiului *Nobel* în anul 1908, a fost un biolog cu interesante realizări în domeniul sintezei organice. El este autorul dictonului *"o culoare omoară un microb"* bazat pe experimentele pe care le-a făcut şi prin care a observat că un colorant numit *Roşu Tripan* atacă unele microorganisme (din clasa *Tripanosoma*); se vindeca astfel *boala somnului* şi se anihilau manifestările sifilisului. În anul 1932 *Gerhardt Domagk* a propus utilizarea colorantului numit *Prontosil Roşu* ca agent bacteriostatic. Aceasta este prima sulfonamidă introdusă în practica terapeutică.

S-a descoperit că *Prontosilului Roşu* este activ în organismele vii deoarece se decompune sub acţiunea enzimelor şi formează *Prontosil Alb* sau *Sulfamida albă*, adevăratul compus cu acţiune antibacteriană.

În practica medicală se foloseşte un număr mare de sulfamide care sunt obţinute prin sinteză şi sunt derivaţi ai sulfamidei albe (fig. 4. 27.). Un astfel de produs este *sulfatiazolul*, utilizat mai ales în tratarea unor infecţii ale tubului digestiv.

ANTIBIOTICE

Penicilina a fost descoperită de *A. Fleming* în anul 1929 din întâmplare: el a uitat descoperite în atmosfera de laborator culturi de bacterii pe care s-a dezvoltat mucegai. Examinând la microscop cultura *mucegăită* a constatat că în vecinătatea zonelor cu mucegai toate bacteriile erau moarte. Faptul a sugerat ideea că mucegaiul secretă substanţe cu puterinc efect antimicrobian. Acestea au fost denumite anitbiotice (*anti* – împotriva, *bios* – viaţă, cu referire la viaţa bacteriilor).

Penicilina se obţine industrial prin creşterea unor mucegaiuri de tip *Penicillium natatum* şi *Penicillium chisogenum* pe medii nutritive.

Orice infecţie de origine microbiană se tratează astăzi prin administrarea de antibiotice. În funcţie de natura infecţiei se administrează un anumit tip de antibiotic, cu o anumită structură, astfel încât recunoaşterea moleculară să fie eficientă şi boala să fie tratată. Abuzul de antibiotice are ca efect diminuarea eficacităţii lor prin creşterea rezistenţei bacteriilor la acţiunea acestora.

Activitate de tip proiect

Întocmeşte un referat. Propuneri de teme pentru referat:

- *Busuiocul şi acţiunea sa antimicrobiană.*
- *Aspirina – beneficii şi riscuri*

Indicaţie bibliografică: Grigorescu, E - *Din ierburi s-au născut medicamentele*, Ed. Albatros, 1987.

DROGURI

În urmă cu 6000 de ani, sumerienii foloseau pentru calmarea durerii extractul de mac, care conţinea opiu. Grecii beau *lethe*, băutură pe bază de mandragora, plantă care conţine scopolamină, substanţă care induce stări de uitare de sine şi ameţeală. De la greci a rămas cuvântul *narkotikos* (care induce ameţeală), folosit atât pentru extractul de mac cât şi pentru băutura *lethe*. În limbajul contemporan cuvintele *drog* şi *narcotic* sunt sinonime.

Între aliment, medicament (vezi fig. 4. 28) şi otravă diferenţa constă doar în concentraţie.

Alcaloizii sunt un exemplu: pot fi *esenţe alimentare*, *medicamente* (administrate sub formă de tincturi, extracte şi substanţe pure) sau pot fi *droguri*.

Morfina (vezi fig. 4. 29.) al cărei nume derivă din numele *Morpheus* (zeul roman al viselor) este principalul constituent al extractului de mac, numit opiu (care în limba greacă înseamnă suc de mac); a fost izolată pentru prima dată în anul 1803 de farmacistul german *Friederich Sertürner*. Este *calmantul durerii profunde cu cea mai puternică acţiune*. În concentraţii mari devine drog: induce stări de apatie, de euforie, comă şi deces.

Tot în extractul de mac există ***codeină***, folosită pentru calmarea tusei, precum şi ***papaverină***, folosită pentru relaxarea musculară, *alcalozi care nu sunt droguri.*

Activitate de tip proiect

Întocmeşte un referat cu tema *"Efectele biologice ale drogurilor"*. Indicaţii în cele ce urmează (vezi fig. 4. 30):

Canabisul afectează memoria de scurtă durată, logica, abilitatea de mişcare, abilitatea de a efectua efort fizic complex. Canabisul este şi mai periculos când este combinat cu alcoolul. *Efectele pe termen lung* sunt creşterea riscului de apariţie a bronşitei şi a cancerului pulmonar precum şi apariţia perturbărilor psihice.

Heroina este *cel mai periculos drog*; starea de euforie indusă de drog durează în mod obişnuit 4-6 ore. Sub influenţa heroinei pupilele sunt contractate, pleoapele sunt căzute, apare depresie, apatie şi descreşte activitatea fizică. Doze mai mari de heroină pot induce somn, vomă şi respiraţie superficială. O supradoză poate cauza convulsii, comă şi moarte.

Barbituricele sunt *cele mai folosite medicamente prescrise pentru inducerea relaxării şi a somnului*. Administrate fără discernământ şi în concentraţie mare afectează sistemul nervos central: apar stări de pierdere a echilibrului, vomă, puls accelerat. O supradoză induce coma profundă şi moarte.

Cocaina este un compus natural care se extrage din frunzele unei plante originare din America de Sud, numit *arborele de coca*. Cocaina este o pulbere albă. Este folosită *în medicină* ca anestezic puternic. *În concentraţii mari devine drog*! O supradoză poate cauza agitaţie extremă, stop respirator, stop cardiac şi moarte.

Ecstazy, numit şi **Adam**, **MDMA** sau **X-TC** este un *drog sintetic*, psihoactiv şi halucinogen. Ecstazy este un aşa-numit "designer drug" (drog proiectat). Efectele asociate consumului de Ecstazy sunt: probleme psihice, tulburări ale somnului, anxietate severă, nevoia irezistibilă de a consuma drogul şi paranoia. În doze mari este mortal.

LSD (dietilamida acidului lisergic) este unul dintre cele mai puternice si mai bine studiate *halucinogene*. Efectele fizice includ: dilatarea pupilelor, scăderea temperaturii corpului, greaţă, "piele de găină", creşterea glicemiei şi a ritmului cardiac. În faza halucinatorie, drogatul are modificări în percepţia spaţiului şi a timpului, însoţite de percepţia distorsionată a mărimii şi formei obiectelor, a mişcărilor, culorilor, sunetelor, atingerii şi în abilitatea consumatorului de a percepe obiecte prin intermediul simţurilor.

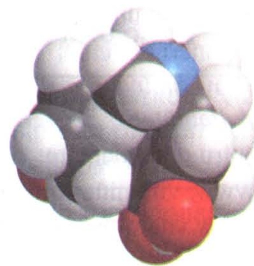
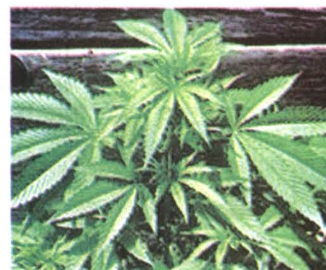


Fig. 4. 29. Imaginea moleculei de morfină (model compact).



mac



cânepă

Fig. 4. 30. Plante cu aplicaţii practice industriale. Din unele varietăţi ale lor se pot extrage substanţe cu efecte de drog.

VITAMINE

În anul 1912 *Casimir Funk*, biochimist american de origine poloneză descoperea *compuşii organici esenţiali pentru viaţă şi sănătate*. Deoarece a crezut iniţial că aceştia fac toţi parte din clasa aminelor i-a numit *vital amine*, nume care, în timp, prin transformări specifice limbii vorbite şi apoi scrise, a devenit *vitamine*. Timpul i-a dat dreptate lui *C. Funk* şi anume că *vitaminele sunt vitale* (dar l-a infirmat în privinţa faptul că toate sunt amine).

Vitaminele sunt compuşi organici pe care organismul nu-i poate sintetiza pe măsura nevoilor sale, de aceea *asigurarea necesarului de vitamine este posibil numai printr-o alimentaţie corectă şi variată* (vezi fig. 4. 31). O alimentaţie monotonă, bazată pe alimente semipreparate şi lipsa legumelor şi a fructelor din dieta zilnică fac imposibilă asigurarea minimului de vitamine în organism.

Scăderea conţinutului de vitamine din organism determină instalarea bolii cunoscute sub numele de *avitaminoză*.

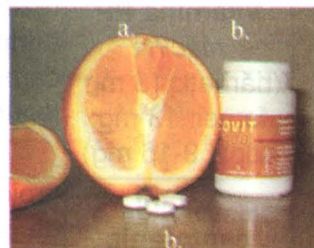




Fig. 4. 31. Surse de vitamine: a. legume şi fructe; b. medicamente de sinteză.

Activitate de tip proiect.
Întocmeşte un referat.
Propuneri de teme:
- *Provitamine*;
- *Avitaminoză*.
Pentru documentare:
- www. vitamine-info.nl;
- www.vitamins-nutrition.org.

Carenţa în vitamine se reglează printr-o alimentaţie echilibrată şi printr-o administrare, sub control medical, a vitaminelor obţinute în laborator, prin sinteză; acestea sunt condiţionate ca şi medicamentele şi sunt comercializate sub formă de comprimate, comprimate efervescente, capsule sau fiole.

Luate fără discernământ, unele vitamine nu se elimină din organism şi produc hipervitaminoze, boli cu efecte grave la nivelul sistemului nervos.

Clasificarea vitaminelor se face după solubilitatea lor, determinată de structura moleculei. Există vitamine care sunt solubile în apă, numite *hidrosolubile* (vezi tabel 4.7) şi vitamine care sunt solubile în grăsimi şi solvenţi organici, numite *liposolubile* (vezi tabel 4.8).

Tabelul 4.7. Vitamine hidrosolubile; surse alimentare; acţiune fiziologică.

Nr. crt.	Vitamina (Necesar zilnic)	Surse alimentare	Acţiune fiziologică
1	**Vitamina B_1** *tiamina* (2 mg)	drojdia de bere; cortexul şi germenii cerealelor; legume (mazăre, fasole, sfeclă); în carne (creier); fructe (nuci, prune, struguri).	intervine în metabolismul glucidelor; contribuie la buna funcţionare a rinichilor, ficatului şi inimii.
2	**Vitamina B_2** *riboflavina* (bărbaţi: 1,6 mg; femei: 1,2 mg)	lapte şi produse lactate; ouă, carne; vegetale (tomate, mazăre).	intervine în procese redox în organism.
3	**Vitamina B_6** *piridoxina* (2 mg)	drojdia de bere; cortexul boabelor de cereale; în legume; carne (ficat).	intervine în metabolismul celulelor nervoase şi a centrilor hematopoetici.
4	**Vitamina B_{12}** *cobalamina* (3 g)	carne (ficat, rinichi, muşchi de peşte); produse lactate.	participă la sinteza acizilor nucleici; contribuie la sinteza unor aminoacizi.
5	**Vitamina PP** *niacina* (bărbaţi: 18 mg; femei: 13 mg; copii: 9-16 mg)	rezultă prin degradarea biochimică a triptofanului; carne (ficat); făină integrală, lapte; legume (mazăre, fasole, cartofi).	intervine în procese redox în organism.
6	**Acidul pantotenic** (aprox. 30 mg)	drojdie de bere; cereale; gălbenuş de ou; flora intestinală.	biosinteza acizilor graşi şi a colesterolului; degradarea oxidativă a catenelor hidrocarbonate.
7	**Biotina** (150-300 mg)	ficat; gălbenuş de ou; lapte; drojdie de bere; orez nedecorticat.	intervine în procesele de fixare a CO_2 pe unii metaboliţi; în metabolismul lipidelor; formarea şi degradarea acizilor graşi.
8	**Acidul folic** (400 g)	drojdie de bere; carne (ficat, rinichi, peşte); vegetale verzi.	participă la sinteza acizilor nucleici.
9	**Vitamina C** *acid ascorbic* (1mg/kg corp zi)	legume (tomate, varză, spanac, ardei); fructe (citrice, pepene galben, măceş).	participă la procese redox în organism; participă la degradarea oxidativă a unor aminoacizi.

Tabelul 4.8. Vitamine liposilubile; surse alimentare; acțiune fiziologică.

Nr. crt.	Vitamina (Necesar zilnic)	Surse alimentare	Acțiune fiziologică
1	**Vitamina A** (1,7 mg/zi)	în legume (morcovi, varză, spanac); unt, smântână; untură de pește; carne (ficat); ou.	- componentă al pigmentului vizual; - participă la sinteza glicoproteinelor (acid retinoic).
2	**Vitamina D** (5 μg D_3 cristalizat)	untură de pește; lapte, unt, smântână; gălbenuș de ou; carne (ficat).	- este implicată în metabolismul fosforului și a calciului, favorizând depunerea lor în oase.
3	**Vitamina E** (0,1 mg/kg corp/zi)	germenele din bobul de grâu; legume (salată, andive, spanac, țelină); lapte; gălbenuș de ou; ulei de pește; carne (rinichi, mușchi).	- mărește fertilitatea; - rol de antioxidant (protejează globulele roșii de agenți toxici oxidanți).
4	**Vitamina K** (2 mg/zi)	produsă de flora bacteriană intestinală; lapte, gălbenuș de ou; melasă; uleiuri vegetale nesaturate; frunze verzi; tărâța de grâu.	- implicare în biosinteza unor factori de coagulare); - intervine în procese de fosforilare oxidativă.

Vitaminele hidrosolubile se pot pierde ușor în timpul spălării, păstrării, fierberii etc. produselor alimentare datorită solubilității lor în apă; se absorb ușor în tubul digestiv mai ales în medii acide; excesul se elimină prin urină și nu dau decât rar hipervitaminoze; organismul nu face rezerve importante pentru aceste vitamine; avitaminozele apar imediat.

Vitaminele liposolubile se pierd prin îndepărtarea lipidelor din alimentație, dar nu se pierd la prelucrarea alimentelor; la depășirea necesarului zilnic excesul se depozitează în lipidele din țesuturi și mai ales în cele din ficat, ceea ce face ca avitaminozele să apară târziu; pot provoca hipervitaminoze.

Legătura strânsă dintre tipul de alimentație, prezența sau absența necesarului de vitamine în organism și consecințele acestora, este reprezentată schematic în fig. 4. 32.

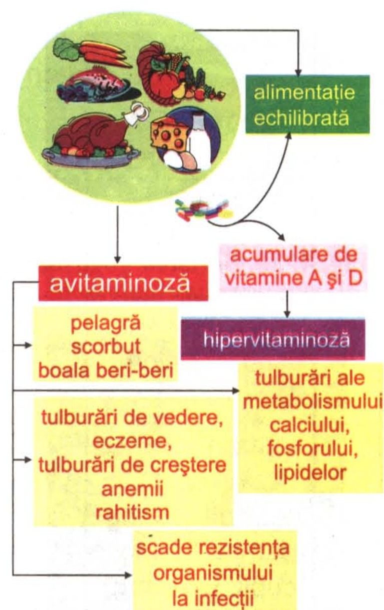


Fig. 4. 32. Vitaminele și organismul.

Concluzii

❑ Medicamentele sunt compuși sau amestecuri de compuși chimici administrate organismelor vii în scopul de a ameliora sau vindeca.

❑ Drogurile sunt substanțe nocive care creează dependență și pot provoca moartea.

❑ Aspirina este primul medicament de sinteză.

❑ Medicamente antibacteriene sunt: sulfamide și antibiotice.

❑ Vitaminele sunt asigurate organismului printr-o alimentație rațională și prin administrarea de vitamine de sinteză.

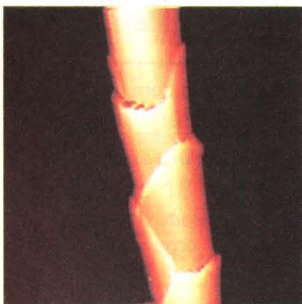
❑ Vitaminele se clasifică după solubilitatea lor în: hidrosolubile și liposolubile.

4.4. FIBRE NATURALE, ARTIFICIALE ȘI SINTETICE


Fig. 4. 33. Plantă de bumbac.


Fig. 4. 34. Viermi ce produc fire de mătase naturală.


Fig. 4. 35. Sortarea gogoșilor viermilor de mătase.


Fig. 4. 36. Fir de lână (văzut la microscopul elctronic).

Cele mai multe materiale textile utilizate de om mai ales pentru îmbrăcăminte (țesături, tricotaje etc.) sunt confecționate din *fibre textile* prin procedee mecanice de prelucrare: țesut, tricotat, împâslit etc., după o prealabilă înnobilare prin *finisare*: vopsire, antistatizare etc.

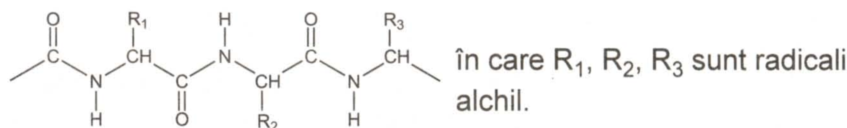
Fibrele textile se împart după proveniența lor în:

- **fibre naturale** – mai importante sunt cele proteice (lâna şi mătasea naturală) şi cele celulozice (bumbacul - fig. 4. 33), inul, cânepa, iuta etc.);
- **fibre artificiale** – denumite astfel întrucât sunt fabricate din materii prime organice naturale. Reprezentanții mai importanți sunt mătasea vâscoză şi mătasea acetat (vezi pag. 121);
- **fibre sintetice** – sunt cele fabricate din materii prime organice de sinteză, cele mai importante fiind fibrele poliamidice, poliesterice şi poliacrilonitrilice.

FIBRE NATURALE

Fibre proteice naturale

Mătasea naturală (vezi fig. 4.34 şi 4. 35) **şi lâna** (vezi fig. 4. 36) sunt constituite din catene macromoleculare cu structură de proteină (vezi pag. 122) de forma:



în care R_1, R_2, R_3 sunt radicali alchil.

Fibre celulozice naturale

Printre fibrele de acest tip se numără cele obținute din: **bumbac, in, cânepă, iută** etc.

Bumbacul este constituit din celuloză aproape pură iar celelalte tipuri de fibre conțin în cantități variabile şi alte substanțe străine cu care celuloza este amestecată intim (pectină, lignină, grăsimi, răşini, substanțe minerale etc.).

Gradul de policondensare diferă de la un material celulozic la altul. Celuloza din bumbac are un grad de policondensare foarte mare, situat între 1200 şi 1300, având catene macromoleculare lungi, în timp ce în cazul inului şi cânepii, el se situează între 800 şi 1000.

FIBRE ARTIFICIALE

Fibrele artificiale din celuloză regenerată

Cel mai important produs de acest tip este **vâscoza** (vezi pag. 121).

Vâscoza este constituită din macromolecule de ceuloză aproape pură cu un grad de polimerizare mai mic decât al celulozei din bumbac şi cu o rezistența mecanică mai scăzută. *Fibrele de vâscoză sunt mai hidrofile decât cele de bumbac.*

O altă fibră artificială de celuloză regenerată este **mătasea cuproxam** (vezi pag. 120). Comportarea acestei fibre artificiale este asemănătoare cu cea a vâscozei.

Fibre artificiale din celuloză modificată chimic

Importante sunt în prezent fibrele de acetat de celuloză, aşa numita **mătase acetat**. Ţesăturile din mătase acetat sunt mai rezistente dar mai puţin higroscopice decât cele din mătase vâscoză.

FIBRE SINTETICE

Fibrele poliamidice sunt constituite din macromolecule filiforme (fără catene laterale) în care grupele amidice, care sunt polare şi hidrofile, alternează cu porţiuni de catene hidrocarbonate nepolare şi hidrofobe, asemănător cu structura fibrelor proteinelor (vezi pag. 122).

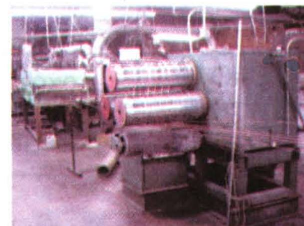


Fig. 4. 37. Instalaţie de filare a fibrelor sintetice.

Dintre fibrele poliamidice cele mai folosite menţionăm: **Nylon 6,6** şi **Nylon 6** (Relon, Perlon L, Capron). Aceste fibre sunt folosite pentru obţinerea: articolelor turnate, a textilelor (vezi fig. 4. 37) şi a suturilor medicale. Fibrele de nylon sunt rezistente şi mult mai elastice decât mătasea şi relativ insensibile la umezeală şi mucegai.

Fibrele poliesterice au ca reprezentant important Terilena (Terom, Dacron) care rezultă prin poliesterificarea (cu eliminare de apă) a acidului tereftalic (vezi fig. 2. 117.b.) cu 1,2-etandiol (etilenglicol - vezi pag. 45). Acest tip de fibre au *caracter puternic hidrofob* şi sunt rezistente la lumină, căldură, şifonare.

Fibrele poliacrilonitrilice (Melană, PNA, Acrilon) se obţin prin polimerizarea acrilonitrilului (fig. 2. 83).

Fibrele sintetice şi artificiale încearcă în mare măsură să se apropie de aspectul fibrelor naturale. Astfel, mătasea vâscoză şi mătasea acetat imită mătasea naturală, fibrele poliamidice şi poliacrilonitrilice, imită lâna iar fibrele poliesterice, bumbacul. Pentru diminuarea inconvenientelor ce apar la utilizarea acestora la fabricarea îmbrăcămintei, inconveniente legate mai ales de caracterul lor hidrofob, ele se utilizează de multe ori în amestecuri cu fibrele naturale al căror aspect îl mimează

Activitate de tip proiect
Întocmeşte un referat cu titlul: *"Fibre carbon: obţinere, proprietăţi, utilizări"*.
Pentru documentare poţi consulta site-urile:
www.netcomposites.com
www.mbdevelopments.co.uk
www.psrc.usm.edu.

Concluzii

❑ După provenienţă fibrele pot fi: naturale, aritificiale şi sintetice.

❑ Cele mai importante fibre naturale sunt lâna (tip proteic) şi celuloza (tip polizaharidă).

❑·Fibrele artificiale pot fi obţinute pornind de la celuloză fie prin purificarea acesteia (celuloză pură regenerată) fie prin modificări chimice (acilare, nitrare, etc.);

❑ În raport cu fibrele naturale, fibrele sintetice au ca inconvenient hidrofobia lor. Ele sunt utilizate mai ales în amestecuri cu fibrele naturale.

4.5. COLORANȚI NATURALI ȘI SINTETICI. VOPSELE

Tabelul 4.9. Grupe cromofore.

Grupa cromoforă	Denumire
-N=O	nitrozo
$-NO_2$	nitro
-N=N-	azo
>C=O	oxo
>C=C< conjugate	polienă

Tabelul 4.10. Grupe auxocrome.

Grupa auxocromă	Denumire
$-NH_2$	amino
-NH-R	amino-secundară
$-NR_2$	amino-terțiară
Ar-OH	hidroxil legat de radical aromatic

COLORANȚI

Culoarea este o proprietate a materialelor. Noțiunea de colorant este indispensabil legată de culoare.

Un colorant este o substanță organică sintetică sau naturală, care are culoare proprie, şi care are proprietatea de a colora substraturile pe care este aplicată (textile, ceramică, piele, hârtie etc.).

Pentru ca o moleculă organică să posede o culoare proprie bine definită, ea trebuie să includă în structură grupe de atomi, numite *grupe cromofore* sau *cromofori* (vezi tabelul 4. 9.).

În general existența culorii este legată de prezența dublelor legături conjugate într-o moleculă.

Substanțele care conțin în molecula lor unul sau mai mulți cromofori se numesc *cromogene* şi sunt colorate.

Pentru ca o substanță colorată să devină şi colorantă (să poată colora la rândul ei), trebuie să conțină în moleculă, pe lângă cromofori şi alte grupe, numite *auxocrome* (vezi tabelul 4.10.). Grupele auxocrome imprimă substanței proprietatea de a colora, produce totodată o intensificare a culorii şi dau o nuanță mai închisă culorii existente în absența lor.

Coloranții organici pot fi clasificați după proveniența lor în: coloranți naturali şi coloranți de sinteză.

COLORANȚI ORGANICI NATURALI

Primii coloranți organici utilizați, au fost *produse naturale de origine vegetală* şi numai în mică măsură de *origine animală*.

Coloranții de origine vegetală provin din anumite plante, ca de exemplu: **garanța (roiba)** obținută din rădăcinile plantelor din familia *Rubiaceelor*, **indigoul** (extras din plante din familia *Indigofera*) (vezi fig. 4. 38), **colorantul albastru** extras din *lemnul de băcan.* Garanța şi extractele de lemn de băcan vopsesc materialele textile numai în prezența unor substanțe numite *mordanți* (oxizi şi hidroxizi de aluminiu, fier, crom, etc).



Fig. 4. 38. Planta *Indigofera tinctoria* din care se extrage indigoul.

Dintre *coloranții de origine animală* este cunoscută din antichitate **purpura**, extrasă din unele varietăți de melci răspândiți pe coastele Mării Mediterane (vezi fig. 1. 2.) şi **carminul** (extras dintr-un gândac parazit care se dezvoltă pe diverse specii de stejar pitic răspândit în Asia şi sudul Europei).

Numărul compuşilor naturali utilizați în decursul timpului drept coloranți a fost foarte mare, însă numai puțini dintre aceştia sunt valoroşi din punct de vedere al rezistenței culorii pe suportul pe care se aplică (vezi fig. 4. 39).



Fig. 4. 39. Covor din lână vopsit cu coloranți naturali.

COLORANȚI ORGANICI DE SINTEZĂ

Marea majoritate a coloranților folsiți în prezent în practica vopsirii sunt *compuşi de sinteză.* Aceştia sunt performanți, atât sub aspectul paletei coloristice cât şi al rezistențelor la agenții

exteriori: lumină, umiditate, gaze industriale, spălare etc.

Primul colorant sintetic, *moveina* a fost sintetizat în 1856 în Anglia de *W.H. Perkin*.

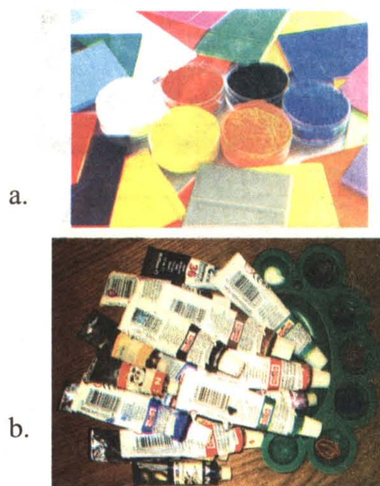
Coloranţii organici de sinteză, pot fi grupaţi în câteva categorii, în funcţie de modul general de fixare a lor pe suport textil:

- *coloranţi uşor solubili în apă:* au caracter ionic (cationic sau anionic) şi sunt adsorbiţi ca atare din soluţia apoasă pe materialul textil sau pe piele. În această categorie sunt cuprinşi coloranţii **acizi** (vopsesc fibre poliamide), **direcţi** sau **substantivi** (vopsesc fibrele celulozice) şi **bazici** sau **cationici** (care vopsesc fibrele PNA);
- *coloranţi greu solubili în apă (neionici):* sunt adsorbiţi pe materialul textil din suspensii apoase fin dispersate. Din această categorie fac parte **coloranţii de dispersie,** folosiţi pentru fibrele de tip acetat şi triacetat de celuloză şi pentru fibrele sintetice (poliesterice, poliamidice şi în mai mică măsură, pentru cele poliacrilonitrilice). Astfel de fibre acţionează ca un solvent hidrofob care extrage colorantul greu solubil în apă;
- *coloranţi insolubili în apă (neionici)* care nu pot fi preluaţi ca atare de către materialul textil. Ei trebuie transformaţi provizoriu într-o formă solubilă în apă, care este adsorbită de către materialul textil. Ulterior se reface colorantul iniţial printr-un tratament potrivit, el rămânând fixat în suport. Din această categorie fac parte **coloranţii de cadă** şi **coloranţii de sulf**. Majoritatea acestor coloranţi se utilizează pentru vopsirea fibrelor celulozice şi numai o parte pentru vopsirea lânii;
- *coloranţi insolubili în apă şi solvenţi*, numiţi **pigmenţi**. Aceştia se folosesc sub formă de amestecuri de particule mici dispersate în lichide peliculogene şi se numesc **vopsele** (vezi fig. 4. 41). Vopselele sunt folosite pentru colorarea superficială, opacă a diverselor obiecte. Lichidele peliculogene pot fi uleiuri sicative (vezi pag. 112) (de exemplu ulei de in) sau substanţe macromoleculare dizolvate în solvenţi volatili. După evaporarea solventului aceste lichide lasă pe suprafaţa vopsită, pelicula solidă în care este înglobat colorantul.

O altă posibilitate de utilizare a pigmenţilor este colorarea în masă a unor materiale plastice, fibre (fig. 4. 42) şi a cauciucului. Operaţia are loc într-un malaxor în care se află materialul care trebuie colorat.



Fig. 4. 40. Insecta *Coccus ilicis* din care se extrage un colorant.

a. 

b.

Fig. 4. 41. Vopsele:
a. Vopsele industriale;
b. Acuarele.





Fig. 4. 42. Fibre colorate folosind coloranţi sintetici.

COLORANŢI ALIMENTARI

Coloranţii alimentari sunt substanţe care redau sau intensifică culoarea produselor alimentare. Ei pot fi constituenţi naturali ai produselor alimentare şi / sau alţi compuşi naturali, care în mod normal nu sunt consumaţi ca alimente şi nu sunt utilizaţi ca ingrediente caracteristice în alimentaţie. Coloranţii alimentari sunt folosiţi în scop comercial, deoarece prin culoare se dă impresia unei calităţi mai bune şi se stimulează apetitul. Sunt utilizaţi în: dulciuri, îngheţate, limonade, margarină, brânză şi în diverse produse din carne.

Coloranţii alimentari pot fi clasificaţi după următoarele criterii:

- în funcţie de provenienţa lor, se împart în: coloranţi naturali si sintetici;

- în funcţie de culoarea pe care o prezintă şi o imprimă produselor, pot fi de culoare: galben, oranj, roşu, albastru, verde, brun etc;

Unii coloranţi pot fi introduşi în produsele alimentare, alţii sunt folosiţi pentru colorarea unor textile, mase plastice, vopsele etc.

COLORANŢI ALIMENTARI NATURALI

Coloranţii alimentari naturali sunt substanţe complexe obţinute prin extracţie din planta întreagă sau din diferite părţi ale acesteia. Produşii obţinuţi au proprietăţi tinctoriale bune, fiind solubili în apă sau grăsimi. Coloranţii naturali au însă *dezavantajul* că nu sunt rezistenţi la tratament termic şi, ca atare, utilizarea lor este limitată.

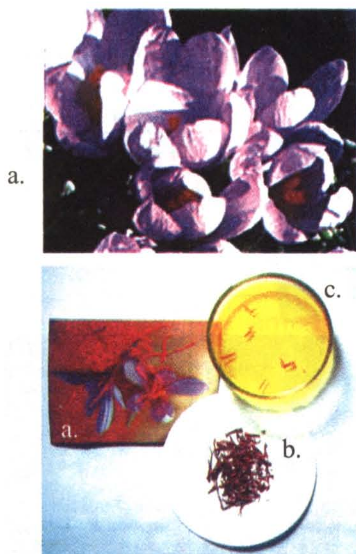


Fig. 4. 43. Şofranul
a. planta;
b. colorant natural;
c. soluţie apoasă.

În cazul clorofilei şi a colorantului din sfeclă sau varză (suc de sfeclă sau varză), se poate imprima produsului alimentar şi gust caracteristic colorantului, dacă adaosul este suficient de mare.

Clorofila este colorantul verde din plante şi este folosit şi drept colorant alimentar verde smarald de mare intensitate. Clorofila este un complex de magneziu cu un ligand heterociclic. Dacă la prepararea produselor alimentare verzi (murături, dulceaţă de caise verzi, nuci verzi etc.) se adaugă un cristal de $CuSO_4$, acesta induce o culoare verde strălucitoare, datorată formării complexului de cupru cu clorofila.

β- carotenul, tinde să fie tot mai mult perceput ca un nutritiv esenţial, care în plus are şi proprietăţi colorante. Este unul dintre cei mai folosiţi coloranţi în produsele alimentare. Există în mod natural în fructe şi legume. Odată consumată, substanţa este convertită în vitamina A şi are calităţi antioxidante.

β-carotenul se adaugă în laptele folosit pentru obţinerea brânzei. În funcţie de culoarea dorită, se adaugă o cantitate de 6-30 g pentru 1000 kg de brânză. În pastele făinoase se recomandă o doză de β-caroten de 25-100 mg/kg de făină. Prin utilizarea cantităţilor diferite de β-caroten se obţine o gamă de culori de la galben la portocaliu.

β-carotenul a fost obţinut şi prin sinteză, având compoziţie chimică similară celui extras din fructe şi legume.

Şofranul este o plantă cu florile albastre-violacee (vezi fig. 4. 43.). Din şofran se extrag uleiuri eterice şi alte substanţe care sunt folosite drept condiment şi colorant alimentar. El este folosit şi în cosmetică la obţinerea unor rujuri. Practic, şofranul este mirodenia cea mai scumpă din lume: din 200 de flori uscate se obţine de-abia un gram de şofran (staminele florii).

COLORANŢII ALIMENTARI SINTETICI

Marea majoritate a coloranţilor alimentari folosiţi în industria alimentară sunt coloranţi sintetici.

Un exemplu de colorant alimentar sintetic este *caramelul* obţinut din porumb, trestie de zahăr sau prin simpla topire a zahărului şi a altor zaharuri în condiţii speciale.

E-urile reprezintă codificarea unor aditivi alimentari, inclusiv coloranţi alimentari, a căror utilizare este permisă şi autorizată

din punct de vedere al siguranței alimentare în țările Uniunii Europene (vezi tabelul 4.11).

Acest mod de simbolizare sprijină consumatorii în recunoaşterea aditivilor in alimente, indiferent de limba în care este redactată eticheta, garantând astfel că aceştia fac parte din lista celor autorizați.

Activitate de tip proiect.

Întocmeşte un referat cu titlul: "*E-urile (aditivii alimentari) în alimentație. Avantaje și riscuri*".

Pentru documentare poți consulta site-urile:

- http://www.fda.gov/
- http://www.foodsafety.gov/

Tabelul 4.11. Coloranți alimentari.

Denumire	Indicativ
Galben de chinolină	E 104
Azorubin (roşu)	E 123
Indigotin (albastru)	E 132
Clorofilă (verde)	E 140
Carotină (galben)	E 160 a
Licopină (oranj)	E 160 s

Concluzii

❑ Coloranții sunt substanțe ce posedă culoare proprie şi sunt capabili să confere culoare unor substraturi printr-un proces de fixare. Ei pot fi naturali sau de sinteză.

❑ Orice colorant conține în moleculă un cromofor şi auxocromi.

❑ După modul de fixare, coloranții pot fi: acizi (vopsesc lâna şi poliamidele), direcți (vopsesc celuloza), de cadă (vopsesc bumbacul) şi pigmenți care, incluşi în produse peliculogene, conduc la vopsele.

❑ Coloranții alimentari pot fi naturali sau sintetici şi sunt indicați pe etichetele produselor alimentare sub numere de cod, care urmează literei E.

EXERCIȚII ŞI PROBLEME

1. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmațiile date:

1. Monozaharidele ....la reacția de hidroliză. (participă / nu participă) .
2. În zaharide, în general, raportul atomic H:O este................(1:2 / 2:1)
3. Zaharoza este o ....(dizaharidă / polizaharidă)
4. Celuloza este ....în apă. (solubilă / insolubilă)
5. Amidonul................gust dulce. (are / nu are)

2. Calculează compoziția procentuală, în procente de masă, a zaharozei.

Se dă schema de reacții:

trestie de zahăr ⟶ zaharoză ⟶ glucoză şi fructoză

a) Ştiind că trestia de zahăr conține 15 % zaharoză, calculează masa de zaharoză extrasă cu un randament de 80% din 1 t de trestie de zahăr.

b) Scrie ecuația reacției chimice de hidroliză a zaharozei şi calculează masa de glucoză obținută, dacă întreaga cantitate de zaharoză obținută la punctul **a)** hidrolizează.

3. Sângele reprezintă aproximativ 8% din masa unui adult sănătos. Câte grame de glucoză circulă prin corpul unui adult de 80 kg, ştiind că sângele lui conține 0,08% glucoză.

4. Glucoza se poate obține din amidon prin hidroliză conform ecuației reacției chimice:

$$\underset{\text{amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{glucoză.}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

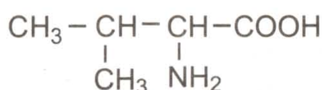
a) Glucoza obținută în prezența unor enzime din drojdia de bere fermentează. Scrie ecuația reacției chimice prin care se obține etanol şi dioxid de carbon din glucoză în prezență de enzime.

b) Calculează masa de soluție de etanol de concentrație 10 % care se poate obține prin fermentația a 720 g glucoză.

Care este masa de amidon supusă hidrolizei pentru obținerea celor 720 g glucoză?

5. Prin tratarea a 50 mL lapte cu acid acetic concentrat precipită 2 g amestec de caseină (proteine) şi grăsimi. Ştiind că amestecul conține 62,5% caseină, calculează cantitatea de caseină din lapte. Exprimă rezultatul în: g caseină/1 L lapte.

6. Încercuieşte afirmaţia corectă.
a) Toate proteinele sunt solubile în apă.
b) Keratina este o proteină care se găseşte în sânge.
c) Proteinele simple includ în structura lor o grupare proteică şi una prostetică.
d) Vaccinurile conţin anticorpi care dau imunitate organismului faţă de diferite virusuri.
7. Referitor la proteide este incorectă afirmaţia:
a) proteidele intră în compoziţia enzimelor şi virusurilor;
b) în structura unei proteide există cel puţin o grupare prostetică;
c) prin hidroliză formează numai α- aminoacizi;
d) o grăsime poate fi grupă prostetică într-o proteidă.
8. În urma hidrolizei unei proteine a fost separat un α- aminoacid numit valină cu formula de structură:



Se cere:
a) scrie formula moleculară a valinei;
b) calculează compoziţia procentuală, în procente de masă, a valinei.
c) Ştiind că gruparea carboxil, -COOH, din aminoacizi participă la reacţii comune cu acizii carboxilici, scrie ecuaţiile reacţiilor chimice ale valinei cu NaOH şi Mg.
9. Defineşte, explică şi descrie următoarele noţiuni: arome, esenţe şi parfumuri.
10. Explică diferenţa dintre un medicament şi un drog. Redactează un scurt referat despre asemănări şi deosebiri între medicamente şi droguri.
11. Vitamina C izolată din portocale sau lămâi are formula de structură:

CH_2OH – $H-C-OH$ – ciclu cu O, $C=O$, H, $CH=CH$, HO, OH

a) Scrie formula moleculară a vitaminei C şi calculează-i compoziţia procentuală (în procente de masă).
b) Explică în câteva fraze acţiunea fiziologică a vitaminei C.
12. Defineşte vitaminele şi noţiunea de avitaminoză.

TEST

I. Scrie cuvântul / cuvintele dintre paranteze care completează corect fiecare dintre afirmaţiile date:
1. Vâscoza .... aceeaşi compoziţie cu celofanul. (are / nu are)
2. Amidonul, în reacţie cu iodul, dă o coloraţie............. (roşu brună / albastră intensă)
3. Proteinele..............azot în moleculă. (conţin / nu conţin).
4. Moleculele care provoacă senzaţia de gust se numesc........... (coloranţi / arome)

1 punct

II. Explică posibilitatea folosirii morfinei ca medicament şi ca drog. Dă 2 exemple de alte două medicamente care, folosite fără discernământ şi în cantităţi mari, pot deveni droguri.

2 puncte

III. Descrie pe scurt doi coloranţi alimentari. Care este semnificaţia E-urilor scrise pe etichetele alimentelor?

2 puncte

IV. Vitamina A este o vitamină liposolubilă care se găseşte în morcovi, varză, unt, ouă şi alte alimente. Ea are formula de structură:

CH_3, CH_3, $(CH=CH-C(CH_3)=CH)_2-CH_2OH$, CH_3, CH_3

Se cere:
a) scrie formula moleculară a vitaminei A şi calculează-i compoziţia procentuală (în procente de masă).

2 puncte

b) scrie formula de structură şi denumeşte o substanţă studiată de tine care conţine grupa funcţională pe care o regăseşti în formula de structură a vitaminei A.

2 puncte

Timp de lucru: 30 minute
1 punct din oficiu.

1. Scrie formulele de structură ale următoarelor hidrocarburi:
a) 3-metil-1-pentină;
b) 2,3-dimetil-3-hexenă;
c) 2,2,3-trimetilpentan;
d) metilbenzen.

2. O hidrocarbură cu formula moleculară C_5H_8 conține în moleculă o legătură covalentă triplă. Știind că în structura ei se găsesc 2 atomi de carbon terțiari, scrie formula de structură a hidrocarburii şi denumeşte-o.

3. a) Pentru formula moleculară C_5H_{10} scrie o formulă de structură aciclică nesaturată şi o formulă ciclică saturată.
b) Pentru formulele de structură de la punctul a) precizează tipul atomilor de carbon.

4. 5,2 g dintr-o hidrocarbură nesaturată, A, adiționează 8,96 dm^3 H_2 (măsurat în condiții normale) transformându-se într-o hidrocarbură saturată.
a) Determină formula moleculară a hidrocarburii A.
b) Scrie ecuația reacție chimice de hidrogenare a hidrocarburii A şi calculează masa de hidrocarbură saturată obținută dacă randamentul reacției este de 60%.

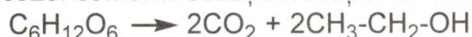
5*. Acetilena obținută din 200 g CaC_2 de puritate 64% cu un randament de 80% este folosită la prepararea policlorurii de vinil. Știind că adiția HCl la acetilenă şi reacția de polimerizare au loc fără pierderi, calculează masa de policlorură de vinil obținută.

6*. În urma alchilării benzenului cu clorură de etil se obține un amestec format din etilbenzen, dietilbenzen şi benzen nereacționat în raport molar 3:2:1. Acidul clorhidric obținut, prin dizolvare în apă formează 700 mL soluție de concentrație 2 M. Se cere:
a) scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.
b) calculează masa de benzen supusă alchilării şi masa de etilbenzen obținută.

7*. Un amestec de benzen, toluen şi etilbenzen, în care cele trei hidrocarburi se găsesc în raport molar 1:1:2, este supus oxidării cu soluție de $KMnO_4$. Știind că în urma reacției se obțin 36,6g acid benzoic calculează masa amestecului de hidrocarburi supusă oxidării.

8. În prezența catalizatorului de nichel carbonul reacționează cu hidrogenul formând metan până la stabilirea unui echilibru. La 300°C amestecul de gaze conține 97% CH_4 şi 3% H_2. Se cere:
a) scrie ecuația reacției chimice de formare a metanului din carbon şi hidrogen ;
b) calculează masa de cărbune cu 70% C din care se poate obține la echilibru 100 m^3 gaze (c.n.)
c) calculează volumul de hidrogen măsurat în condiții normale necesar obținerii la echilibru a celor 100 m^3 gaze.

9. Etanolul se obține prin fermentația alcoolică a glucozei conform ecuației reacției chimice:



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$$

Se cere:
a) calculează masa de etanol obținută din 540 g glucoză, ştiind că reacția are loc cu un randament de 70%;
b) etanolul poate fi folosit şi drept combustibil având puterea calorică 7100 kcal/mol. Calculează căldura degajată la arderea etanolului obținut la punctul precedent.

10*. Constanta de echilibru a reacției de esterificare dintre acidul etanoic şi alcoolul etilic este Kc = 4. Se cere:
a) scrie ecuația reacției chimice de esterificare a acidului etanoic cu alcoolul etilic;
b) calculează numărul de moli de alcool etilic introduşi în reacție, ştiind că inițial s-au introdus 6 moli acid etanoic iar la echilibru se găsesc 4 moli ester;
c) calculează compoziția în procente de masă a amestecului obținut la echilibru în condițiile prezentate la punctul **a)**.

11. Referitor la zaharoză nu este adevărată afirmația:
a) prin hidroliză formează glucoză şi fructoză în raport molar 1:1;
b) tratată cu H_2SO_4 se carbonizează;
c) prin încălzire mai întâi se caramelizează şi apoi se carbonizează;
d) este o monozaharidă.

12. Încercuieşte afirmația corectă.
a) Amilopectina este partea solubilă din amidon.
b) Amiloza reprezintă 80% din granula de amidon.
c) Amiloza formează în reacție cu iodul o colorație albastră intens.
d) Amidonul, fiind ca şi celuloza o polizaharidă, este utilizat la fabricarea mătăsii artificiale.

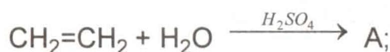
13. Defineşte vitaminele şi noțiunea de avitaminoză.

Test 1

I. Scrie formulele moleculare şi de structură ale următoarelor substanţe: benzen, naftalină, metanol, glicerină.

1 punct

II. Determină subtanţele necunoscute din următoarea schemă şi completează ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare:



$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} A;$



$CH_3-COOH + A \xleftrightarrow{H^+} B + H_2O;$



$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2\ 170^O} C.$

Precizează câte o utilizare pentru substanţele determinate: A, B, C. **2 puncte**

III. În urma analizei elementale a 6 g de substanţă organică s-au obţinut 8,8 g CO_2 şi 3,6 g H_2O. Ştiind că substanţa conţine 4 atomi de hidrogen în moleculă, determină formula moleculară a substanţei. Scrie o formulă de structură corespunzătoare formulei moleculare determinate, care corespunde unui compus studiat.

2 puncte

IV.

a) Se ard 300 g de metanol de puritate 96%. Calculează volumul de aer (20% O_2), măsurat în condiţii normale, necesar arderii metanolului.

1 punct

b) Ştiind că puterea calorică a metanolului este de aproximativ 7000 kcal / kg, calculează căldura degajată la arderea metanolului de la punctul a).

1 punct

V. În urma reacţiei acidului acetic cu calciu se degajă 1,2044 x 10^{24} molecule de hidrogen. Scrie ecuaţia reacţiei chimice care are loc şi calculează masa de soluţie de acid acetic de concentraţie 20% consumată.

1 punct

VI. Amidonul şi celuloza sunt două polizaharide naturale.

a) Explică rolul amidonului şi al celulozei în plante.

0,5 puncte

b) Denumeşte părţile componente ale amidonului şi compară-le din punct de vedere al solubilităţii şi al reacţiei cu iodul.

0,5 puncte

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu.

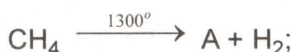
Test 2

I. Scrie formulele de structură ale următoarelor substanţe: 1-butenă, 2-pentină, etilbenzen. Scrie izomerii de catenă şi de poziţie ai acestor substanţe şi denumeşte-i conform IUPAC.

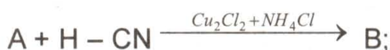
2 puncte

II.

a) Determină substanţele necunoscute din următoarea schemă şi apoi scrie şi egalează ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare:



$CH_4 \xrightarrow{1300^o} A + H_2;$



$A + H-CN \xrightarrow{Cu_2Cl_2 + NH_4Cl} B;$



$B \xrightarrow{polimerizare} C.$

1 punct

b) Calculează masa de compus C obţinută dacă se pleacă de la 4 kg CH_4 de puritate 96% iar randamentul global al celor trei reacţii este de 40%.

1 punct

III. Se supun arderii 0,9 g de substanţă organică, A, cu densitatea vaporilor în raport cu aerul 3,114. Volumul amestecului gazos obţinut, trecut prin soluţie de NaOH scade cu 896 cm^3. Determină formula moleculară a substanţei organice A, ştiind că s-au obţinut 0,9 g de apă.

1,5 puncte

IV. 1,96 g de amestec echimolecular de propenă şi 2-butenă se oxidează cu o soluţie de $KMnO_4$ 0,1 *M* în mediu de H_2SO_4. Substanţa organică obţinută este dizolvată în 100 g apă. Se cere:

a) calculează volumul de soluţie de $KMnO_4$ folosit; **1 punct**

b) calculează concentraţia procentuală a soluţiei de substanţă organică obţinută în final;

1 punct

c) scrie două utilizări practice ale substanţei organice obţinute în urma oxidării.

0,5 puncte

V. Scrie câte un exemplu de: fire naturale, artificiale şi sintetice. Realizează o scurtă comparaţie între proprietăţile acestor tipuri de fire şi utilizările lor.

1 punct

Timp de lucru: 50 minute.
1 punct din oficiu.

CAPITOLUL 1
Exerciții:
(1) a) C_3H_6O; b) $C_3H_{10}N_2$; c) CH_2.
(2) $C_5H_{12}O_2$. (3) C_6H_{12}. (4) C_3H_9N. (5) $C_4H_8Cl_2$.
(6) $C_8H_{18}O_2$. (7) C_4H_8.
Test: (III) $C_2H_4O_2$ (IV) a) 66,66% C; 11,11% H; 22,22% O; C_4H_8O

CAPITOLUL 2
2.1 Alcani. Exerciții: (4) a) 81,82 %C; 18,18% O; C_3H_8; b) CH_3-CH_2-CH_3 (5) C_4H_{10}. (6) a) C_3H_8; CH_3-CH_2-CH_2-CH_3; propan; b) C_4H_{10}; CH_3-CH_2-CH_2-CH_3; butan; c) C_6H_{14}; CH_3-$(CH_2)_4$-CH_3, hexan. (7) a) 2,2-dimetilbutan; b) 2-metilbutan; c) 2,2-dimetil-propan. (8) a) 0,784 L aer; b) 4 mmoli CO_2; c) 108 mg H_2O. (9) a) A-CH_4; B-C_2H_4; C-CH_2Cl_2; D-CO_2; E-H_2O; c) 81,82% C; 18,18% H. (10) b) 26,88 cm^3 CH_4. (11) b) 240 g formol. (12) a) 101,59 L CH_4; b) 3,33 moli CH_4. (13) a) 2352 L aer; b) 7,69% CH_4; 28,84% C_2H_6; 63,46% C_3H_8. (14) a) CH_2Cl_2; b) 89,6 L Cl_2.
Test 1: (II) c. (III) b; b) 635,96Kcal. (IV) a) C_6H_{14}; (V) 221,4 L CH_4.
Test 2: (II) c; (III) b) 3,456 g C; (IV) b) 123,2 L aer; (V) b) 20% C_2H_2 si 80% H_2.
2.2 Alchene. Exerciții: (4) C_4H_8 şi C_5H_{10}. (5) b) 101,7 mg compus C. (6) a) C_2H_4 b) CH_2=CH-CH_3. (7) a) 66,66% etan si 33,33% etena; b) 800 mg soluție Br_2 22%. (8) a) C_3H_6, propena; b) 0,66 g propan. (9) a) 149,6 L etena; b) 1 - 2243,9 L aer, 2 - 75% N_2; 12,5% CO_2; 12,5% H_2O. (10) b) 200 mL sol. $KMnO_4$ 0,02 M c) 348 mg MnO_2.
Test 1: (III) b) 56 m^3 C_2H_4; (IV) b) 1400; c) 135 t
Test 2: (II) d; (IV) 25% C_2H_4; 75% C_3H_6; (V) 2-metil-2-butena.
2.3 Alchine. Exerciții: (4) a) A-C_2H_2; B-C_2Ag_2; C-Ag; C-NH_3; D-H_2O; E-AgCl; b) 4200 kg C_2Ag_2. (5) C_4H_6. (6) 440 mg etanal. (7) a) 85,33%; b) 6400 g. (8) a) C_2H_4; C_2H_2; c) 6,875 dm^3 aer. (9) b) 336,538 kg (10) c) 54% 1-butina; 46% 2-butina. (11) C_5H_8.
Test 1: (III) C_2H_2. (IV) b) 8,4 L aer; c) $5,376 \cdot 10^{25}$ molecule CO_2.
Test 2: (III) a) 70%; b) 19684 kcal. (IV) A-CH≡C-CH_3 B-CH_3-CO-CH_3. (V) a) 960 m^3 C_2H_2. b) 48%; 12%; 40%.
2.4 Alcadiene. Exerciții: (2) C_5H_8. (3) a) 64800; b) 88,88%% C; 11,125 H. (4) a) 2125 kg; b) 2500. (5) 2:1. (6) 1200 kg. (7) b) 1500; 40,11%Cl.
Test: (II) C_5H_8-izoprenul. (III) a) 335,46 g; b) 301,91 g. (IV) 3195 g.
2.5 Arene. Exerciții: (2) a) 50,54L Cl_2 b) 177,7g clorobenzen; 64% C; 4,44% H; 31,55% Cl. (3) 2378,85 g HNO_3. (4) C_8H_{10}. (5) 312 kg. (6) 16,32 g. (7) para-xilen; 48,872 L Cl_2. (8) 50% C_8H_{10}; 50% $C_{10}H_8$; 168 L aer. (9) C_7H_8 - toluen; 9,2 g toluen. (11) 1073,9 g amestec sulfonitric. b) 87,7%. (12) 472 g. (13) 10 L sol. $K_2Cr_2O_7$; 291,2 g antrachinona.
Test 1: (III) b) 37% C; 2,2% H; 18,5% N; 42,3% O. (IV) b) 80%. (V) a) 177,6 g C_6H_5Cl; b) 50,53 L Cl_2.
Test 2: (III) 34 g amestec; 2,4 L soluție $KMnO_4$. (IV) 292,5 g benzen introdus; 3 moli acid benzensulfonic (V) a) $C_7H_6Cl_2$; b) 322g $C_7H_6Cl_2$; 89,6 L Cl_2.

CAPITOLUL 3
3.1 Alcooli. Exerciții: (1) a) 50,4 L aer; b) 66,66% N_2; 11,11% CO_2; 22,22% H_2O. (2) a) 224 kg CH_3OH; b) 1120 kg soluție. (3) a) C_2H_6O; b) 134,4 L. (4) CH_3-OH, metanol. (5) 15,61 L etenă. (6) 41% CH_3OH; 59% C_2H_6O; 50,4 L aer..
Test: (III) 66,66% CH_3OH; 33,33% C_2H_2O; 67,2 L aer. (IV) b) 7382 L aer (V) 945 g amestec sulfonitric.
3.2 Acizi carboxilici. Exerciții: (1) CH_3COOH. (2) 29%. (3) a) 373,33 g sol. KOH; b) 65,33 g acetat de potasiu. (4) Mg; MgO; $Mg(OH)_2$. (5) a) 180 g CH_3-COOH; b) 10,125 g Al; 45,9 g acetat de aluminiu. (6) 80%. (7) 189,73 g acetat de etil obținut. (8) 11,72% acid acetic; 22,83% alcool etilic; 36,61% acetat de etil. (9) a) 9,66 g săpun. b) 4,62 g soluție KOH. (10) dioleopalmitina; 60g soluție de NaOH 20%. (11) oleat de calciu; $C_{36}H_{66}O_4Ca$; b) trioleina. (12) $C_{12}H_5SO_3Na$. (13) tripalmitina. (14) a) $C_3H_6O_2$; acid propanoic. c) $C_2H_4O_2$ acid etanoic.
Test 1: (III) 70% (IV) 14,93 L. (V) 29,27% C; 3,66% H; 39% O; 28% Na.
Test 2: (III) 12 g. (IV) $C_{16}H_{32}O_2$; acid palmitic.
(V) 40 mL soluție NaOH 0,1M; fenolftaleină roşie.

CAPITOLUL 4
Exerciții: (2) 120 kg. (3) 5,12 g. (4) a) 1840 g soluție etanol; b) 648 g. (8) b) 51,28 % C; 9,4 % H; 27,35 % O; 11,96 % N. (11) $C_6H_8O_6$; 40,9 % C; 45,45 % H; 54,54 % O.
Test: (IV) $C_{20}H_{30}O$; 83,91 % C; 10,49 % H; 5,6 % O.
PROBLEME RECAPITULATIVE: (4) a) C_2H_2; b) 3,6 g. (5) 100 g PVC. (6) b) 93,6 g benzen; 63,6 g etilbenzen; (7) 38,2 g hidrocarbură. (8) b) 74,23 kg cărbune; (9) a) 93,2 g etanol; b) 29820 kcal. (10) b) 6 moli alcool etilic; c) 18,86% acid; 14,46 % alcool; 55,35 % ester; 11,32% apă.
TESTE DE EVALUARE FINALA:
Test 1: (III) CH_3 - COOH. (IV) a) 1512 L aer; b) 2016 kcal. (V) 1200 g soluție CH_3 - COOH.
Test 2: (II) b) 2544 kg poliacrilonitril. (III) $C_4H_{10}O_2$ (IV) a) 720 mL $KMnO_4$; b) 3,47%.

DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI HIDROCARBURILOR

CLASA DE SUBSTANȚE ORGANICE	GRUPA FUNCȚIONALĂ		EXEMPLE	
	Structură	Denumire	Formula de structură plană (denumirea)	Imaginea moleculei
Compuși halogenați	$-X$ X = F, Cl, Br, I	halogeno	CH_3-CH_2-Cl monocloroetan	
Compuși hidroxilici	$-OH$	hidroxil	CH_3-CH_2-OH etanol	
Amine	$-NH_2$	amină	$CH_3-CH_2-NH_2$ etanamină	
Compuși carbonilici	$-C(=O)-H$	aldehidă	$CH_3-C(=O)-H$ etanal	
	$-C(=O)-R$	cetonă	$CH_3-C(=O)-CH_3$ propanonă	
Compuși carboxilici	$-C(=O)-OH$	carboxil	$CH_3-C(=O)-OH$ acid etanoic	
Esteri	$-C(=O)-O-R$	ester	$CH_3-C(=O)-O-CH_3$ etanoat de metil	
Cloruri ale acizilor carboxilici	$-C(=O)-Cl$	clorură de acid	$CH_3-C(=O)-Cl$ clorură de etanoil	
Anhidride ale acizilor carboxilici	$-C(=O)-O-C(=O)-$	anhidridă	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$ anhidridă acetică	
Amide	$-C(=O)-NH_2$	amidă	$CH_3-C(=O)-NH_2$ acetamidă	
Nitroderivați	$-NO_2$	nitro	$CH_3-CH_2-NO_2$ nitroetan	
Acizi sulfonici	$-SO_3H$	sulfonică	$CH_3-CH_2-SO_3H$ acid etan sulfonic	
Tioli	$-SH$	tiol	CH_3-CH_2-SH tioetan	
Eteri	$-O-R$	eter	CH_3-O-CH_3 dimetileter	

BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu, C.D., *Chimie organică – vol. I* și *vol. II*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980.
2. Avram, M., *Chimie organică – vol. I* și *vol. II*, Ed. Academiei, București, 1982.
3. Becker, H., ș.a., *ORGANICUM – Chimie organică practică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982.
4. Davis, J., MacNab, K., Haenisch, E., McClellan, A., *CHIMIE: experiențe și principii*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
5. Vlădescu, L., Badea, I., Doicin, L.I., *Chimie. Manual pentru clasa a-9-a*, Grup Editorial Art, București, 2004.

CONTRIBUȚIA AUTORILOR:

Capitolul 1 – Prof.univ.Dr. Luminița Vlădescu și Prof.univ.Dr. Corneliu Tărăbășanu-Mihăilă.
Capitolul 2 – Prof.gr.I. drnd. Luminița Doicin și Prof.univ.Dr. Luminița Vlădescu.
Capitolul 3 – Prof.univ.Dr. Luminița Vlădescu.
Capitolul 4, subcapitolul 2.6. și *Mase plastice* – Prof.univ.Dr. Corneliu Tărăbășanu-Mihăilă.
Exerciții, probleme și teste – Prof.gr.I. drnd. Luminița Doicin.

COORDONATOR: Prof. univ. Dr. LUMINIȚA VLĂDESCU

TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

LEGENDĂ

număr atomic	11
număr de oxidare	1
simbol chimic (stare: solidă, lichidă, gazoasă)	Na
denumire	Sodiu
masa atomică	22,98977
electronegativitate	0,9
configurație electronică	$[Ne]3s^1$

(Fiecare celulă: număr atomic, simbol, denumire; masa atomică; electronegativitate; configurație electronică; număr de oxidare)

Perioada	1 (IA)	2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIIIB)	9 (VIIIB)	10 (VIIIB)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
1	1 H Hidrogen; 1,00; 2,1; $1s^1$; 1																	2 He Heliu; 4,00; -; $1s^2$
2	3 Li Litiu; 6,941; 1,0; $1s^2 2s^1$; 1	4 Be Beriliu; 9,01218; 1,5; $1s^2 2s^2$; 2											5 B Bor; 10,81; 2,0; $1s^2 2s^2 2p^1$; 3	6 C Carbon; 12,01; 2,5; $1s^2 2s^2 2p^2$; 4	7 N Azot; 14,00; 3,0; $1s^2 2s^2 2p^3$; 5 3	8 O Oxigen; 15,99; 3,5; $1s^2 2s^2 2p^4$; 2	9 F Fluor; 18,99; 4,0; $1s^2 2s^2 2p^5$; 1	10 Ne Neon; 20,179; -; $1s^2 2s^2 2p^6$
3	11 Na Sodiu; 22,98977; 0,9; $[Ne]3s^1$; 1	12 Mg Magneziu; 24,305; 1,2; $[Ne]3s^2$; 2											13 Al Aluminiu; 26,98; 1,5; $[Ne]3s^2 3p^1$; 3	14 Si Siliciu; 28,08; 1,8; $[Ne]3s^2 3p^2$; 4	15 P Fosfor; 30,97; 2,1; $[Ne]3s^2 3p^3$; 5 3	16 S Sulf; 32,06; 2,5; $[Ne]3s^2 3p^4$; 6 4	17 Cl Clor; 35,45; 3,0; $[Ne]3s^2 3p^5$; 1	18 Ar Argon; 39,94; -; $[Ne]3s^2 3p^6$
4	19 K Potasiu; 39,0983; 0,8; $[Ar]4s^1$; 1	20 Ca Calciu; 40,08; 1,0; $[Ar]4s^2$; 2	21 Sc Scandiu; 44,9559; 1,3; $[Ar]3d^1 4s^2$; 3	22 Ti Titan; 47,88; 1,5; $[Ar]3d^2 4s^2$; 4 3	23 V Vanadiu; 50,94; 1,6; $[Ar]3d^3 4s^2$; 5 3	24 Cr Crom; 51,99; 1,6; $[Ar]3d^5 4s^1$; 6 3	25 Mn Mangan; 54,93; 1,5; $[Ar]3d^5 4s^2$; 7 2	26 Fe Fier; 55,84; 1,8; $[Ar]3d^6 4s^2$; 3 2	27 Co Cobalt; 58,93; 1,8; $[Ar]3d^7 4s^2$; 2	28 Ni Nichel; 58,69; 1,8; $[Ar]3d^8 4s^2$; 2	29 Cu Cupru; 63,54; 1,9; $[Ar]3d^{10} 4s^1$; 2 1	30 Zn Zinc; 65,39; 1,6; $[Ar]3d^{10} 4s^2$; 2	31 Ga Galiu; 69,72; 1,6; $[Zn]4p^1$; 0 3	32 Ge Germaniu; 72,61; 1,8; $[Zn]4p^2$; 4 2	33 As Arsen; 74,9216; 2,0; $[Zn]4p^3$; 5 3	34 Se Seleniu; 78,96; 2,4; $[Zn]4p^4$; 6 4	35 Br Brom; 79,904; 2,8; $[Zn]4p^5$; 1	36 Kr Kripton; 83,80; -; $[Zn]4p^6$
5	37 Rb Rubidiu; 85,4678; 0,8; $[Kr]5s^1$; 1	38 Sr Stronțiu; 87,62; 1,0; $[Kr]5s^2$; 2	39 Y Ytriu; 88,9059; 1,3; $[Kr]4d^1 5s^2$; 3	40 Zr Zirconiu; 91,22; 1,4; $[Kr]4d^2 5s^2$; 4	41 Nb Niobiu; 92,90; 1,6; $[Kr]4d^4 5s^1$; 5	42 Mo Molibden; 95,94; 1,8; $[Kr]4d^5 5s^1$; 6	43 Tc Tehnețiu; (98); 1,9; $[Kr]4d^5 5s^2$; 7	44 Ru Ruteniu; 101,07; 2,2; $[Kr]4d^7 5s^1$	45 Rh Rodiu; 102,90; 2,2; $[Kr]4d^8 5s^1$	46 Pd Paladiu; 106,42; 2,2; $[Kr]4d^{10}$; 2	47 Ag Argint; 107,86; 1,9; $[Kr]4d^{10} 5s^1$; 1	48 Cd Cadmiu; 112,41; 1,7; $[Kr]4d^{10} 5s^2$; 2	49 In Indiu; 114,82; 1,7; $[Cd]5p^1$; 3	50 Sn Staniu; 118,71; 1,8; $[Cd]5p^2$; 4 2	51 Sb Stibiu; 121,75; 1,9; $[Cd]5p^3$; 5 3	52 Te Telur; 127,60; 2,1; $[Cd]5p^4$; 6 4	53 I Iod; 126,90; 2,5; $[Cd]5p^5$; 1	54 Xe Xenon; 131,29; -; $[Cd]5p^6$
6	55 Cs Cesiu; 132,9054; 0,7; $[Xe]6s^1$; 1	56 Ba Bariu; 137,33; 0,9; $[Xe]6s^2$; 2	57 La Lantan; 138,9055; 1,3; $[Xe]5d^1 6s^2$; 3	72 Hf Hafniu; 178,49; 1,3; $[Xe]4f^{14} 5d^2 6s^2$; 4	73 Ta Tantal; 180,94; 1,5; $[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$; 5	74 W Wolfram; 183,85; 1,7; $[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$; 6	75 Re Reniu; 186,20; 1,9; $[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$; 7 4	76 Os Osmiu; 190,2; 2,2; $[Xe]4f^{14} 5d^6 6s^2$; 8	77 Ir Iridiu; 192,22; 2,2; $[Xe]4f^{14} 5d^7 6s^2$; 4	78 Pt Platină; 195,08; 2,2; $[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$; 4	79 Au Aur; 196,96; 2,4; $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$; 3	80 Hg Mercur; 200,59; 1,9; $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$; 2	81 Tl Taliu; 204,38; 1,8; $[Hg]6p^1$; 3 1	82 Pb Plumb; 207,2; 1,8; $[Hg]6p^2$; 4 2	83 Bi Bismut; 208,98; 1,9; $[Hg]6p^3$; 5 3	84 Po Poloniu; 209; 2,0; $[Hg]6p^4$	85 At Astatin; 210; 2,2; $[Hg]6p^5$	86 Rn Radon; 222; -; $[Hg]6p^6$
7	87 Fr Franciu; 223; 0,7; $[Rn]7s^1$; 1	88 Ra Radiu; 226,0254; 0,9; $[Rn]7s^2$; 2	89 Ac Actiniu; 227,028; 1,1; $[Rn]6d^1 7s^2$	104 Rf Rutherfordiu; 261,1088	105 Db Dubniu; 262,1141	106 Sg Seaborgiu; 266,1219	107 Bh Bohriu; 264,12	108 Hs Hassiu; 277	109 Mt Meitneriu; 268,1388	110 Ds Darmstadtiu; 271	111 Nedenumit; 272							

	57 La Lantan	58 Ce Ceriu; 140,12; 1,1; $[Xe]4f^2 6s^2$; 4 3	59 Pr Praseodim; 140,90; 1,1; $[Xe]4f^3 6s^2$; 4 3	60 Nd Neodim; 144,24; 1,2; $[Xe]4f^4 6s^2$; 4 3	61 Pm Promețiu; (145); 1,2; $[Xe]4f^5 6s^2$; 3	62 Sm Samariu; 150,36; 1,2; $[Xe]4f^6 6s^2$; 3 2	63 Eu Europiu; 151,96; 1,0; $[Xe]4f^7 6s^2$; 3 2	64 Gd Gadoliniu; 157,25; 1,1; $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$; 3	65 Tb Terbiu; 158,92; 1,2; $[Xe]4f^9 6s^2$; 4 3	66 Dy Disprosiu; 162,50; 1,2; $[Xe]4f^{10} 6s^2$; 4 3	67 Ho Holmiu; 164,93; 1,2; $[Xe]4f^{11} 6s^2$; 3	68 Er Erbiu; 167,26; 1,2; $[Xe]4f^{12} 6s^2$; 3	69 Tm Tuliu; 168,93; 1,2; $[Xe]4f^{13} 6s^2$; 3	70 Yb Yterbiu; 173,04; 1,1; $[Xe]4f^{14} 6s^2$; 3 2	71 Lu Lutețiu; 174,96; 1,2; $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$; 3
	89 Ac Actiniu	90 Th Toriu; 232,03; 1,3; $[Rn]6d^2 7s^2$; 0 3	91 Pa Protactiniu; 231,03; 1,5; $[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$; 0 3	92 U Uraniu; 236,02; 1,7; $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$; 0 3	93 Np Neptuniu; 237,04; 1,3; $[Rn]5f^4 6d^1 7s^2$; 3	94 Pu Plutoniu; 244; 1,3; $[Rn]5f^6 7s^2$; 3	95 Am Americiu; 243; 1,3; $[Rn]5f^7 7s^2$; 3	96 Cm Curiu; 247; -; $[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$	97 Bk Berkeliu; 247; -; $[Rn]5f^9 7s^2$	98 Cf Californiu; 251; -; $[Rn]5f^{10} 7s^2$	99 Es Einsteiniu; 252; -; $[Rn]5f^{11} 7s^2$	100 Fm Fermiu; 257; -; $[Rn]5f^{12} 7s^2$	101 Md Mendeleeviu; 258; -; $[Rn]5f^{13} 7s^2$	102 No Nobeliu; 259; -; $[Rn]5f^{14} 7s^2$	103 Lr Lawrenciu; 262; -; $[Rn]5f^{14} 6d^1 7s^2$

ISBN 973-8485-83-5